1869

Dessort





ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

DU PIN MARITIME

ET DE SES PRODUITS

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

le janvier 1869

POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

Par Paul DESSORT

Né à Bordeaux (Gironde).

INTERNE EN PHARMACIE DES HÔPITAUX DE PARIS,

MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ D'ÉMULATION POUR LES SCIENCES PHARMACEUTIQUES



PARIS

A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

31, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE, 31

1869

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, directeur,
Buignet, professeur titulaire,
Chatin, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM.	BUSSY	Chimie inorganique.
	BERTHELOT	Chimie organique.
	LECANU	Pharmacie.
	CHEVALLIER	Pharmacie.
	CHATIN	Botanique.
	A. MILNE EDWARDS.	Zoologie.
	N..	Toxicologie.
	BUIGNET	Physique.
	PLANCHON	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. Bouchardat.
Régnauld.

AGRÉGÉS.

MM. Lutz.
L. Soubeiran.
Riche.
Bouis.

MM. Grassi.
Baudrimont.
Ducom.

Nota.—*L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A LA MÉMOIRE

DE MA MÈRE

A MON PÈRE

Témoignage de reconnaissance et de vive affection.

A MES PARENTS

A MES AMIS

A M. FORDOS

PHARMACIEN EN CHEF DE L'HÔPITAL DE LA CHARITÉ,
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR.

A M. PERSONNE

PHARMACIEN EN CHEF DE L'HÔPITAL DE LA PITIÉ,
CHEF DES TRAVAUX CHIMIQUES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

A M. LE DR MARROTTE

MÉDECIN A L'HÔPITAL DE LA PITIÉ,
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR.

PREPARATIONS

BELLADONE.

I. *Poudre de racine de belladone.*

Racine sèche de belladone. 400

II. *Extrait alcoolique de belladone.*

Feuilles sèches de belladone. . . . 1000
Alcool à 60°. 6000

III. *Huile de belladone.*

Feuilles sèches de belladoue. . . . 140
Huile d'olives. 2000

IV. *Teinture éthérée de belladone.*

P. de feuilles de belladone. 200
Éther à 0,76. 1000

V. *Atropine.*

Racine sèche de belladone. 3000
Potasse caustique. 100
Chloroforme.. 200
Alcool à 90°. 1000

CUIVRE.

I. *Bionide de cuivre sec.*

Nitrate de cuivre cristallisé 500

II. *Sulfate de cuivre purifié.*

Sulfate de cuivre du commerce.. . 500

III. *Sulfate de cuivre ammoniacal.*

Sulfate de cuivre. 200
Ammoniaque liquide. 200
Alcool à 90°. 400

IV. *Pierre divine.*

Sulfate de cuivre 100
Nitrate de potasse. 100
Alun cristallisé. 100
Camphre. 5

V. *Cyanure double de potassinm et de cuivre.*

Sulfate de cuivre cristallisé.. . . . 200
Cyanure de potassium 300

DU PIN MARITIME

ET DE SES PRODUITS



Le pin maritime fournit aux arts industriels et à la médecine une foule de produits. Le suc résineux de cet arbre précieux, connu sous le nom de térébenthine, sert par son huile essentielle et par sa partie résinifiée.

La partie essentielle, essence de térébenthine, a des emplois aussi nombreux que variés. Elle sert tous les jours dans la peinture et dans la fabrication des vernis; il serait trop long d'énumérer ici les ressources qu'elle offre à l'art de guérir.

La partie résinifiée, privée de l'essence par la distillation, et appelée colophane ou colophone, a des emplois très-variés dans l'industrie, et sert, en pharmacie, à préparer une grande quantité de médicaments. Ainsi, battue avec de l'eau, et connue alors sous le nom de résine jaune, elle entre dans la confection de la plupart des onguents et dans celle de beaucoup d'emplâtres. Chargée de noir de fumée, et connue alors sous le nom de poix noire, elle entre dans la composition de l'onguent brun.

D'autres produits indirects du pin maritime, le goudron, le galipot, le noir de fumée, servent aussi beaucoup dans l'industrie, la pharmacie et la thérapeutique.

Inutile de citer ici les emplois du goudron et des brais dans la construction navale, l'utilité du noir de fumée dans la peinture et

la fabrication des encres; rappelons seulement que le goudron offre au médecin de grandes ressources dans le traitement des maladies des voies respiratoires, des voies urinaires et des affections cutanées.

Mais ce n'est pas seulement la térébentine et tous les produits qui en dérivent qui constituent l'importance et mesurent l'utilité du pin maritime, le bois de cet arbre précieux est encore employé comme bois de chauffage et de construction. En pharmacie, il sert à préparer une eau distillée, hémostatique puissant, et ses bourgeons servent à confectionner divers médicaments d'une utilité incontestable et d'un emploi fréquent.

Enfin, il n'est pas jusqu'à l'habitation au milieu des forêts de pins, qui ne soit un bienfait; l'air pur et salutaire qu'on y respire, tout imprégné d'émanations balsamiques, augmente la vigueur de l'homme sain et rend à l'homme malade la santé, le plus précieux de tous les biens.

Après cette rapide exposition, qui prouve l'importance énorme de l'arbre dont nous nous occupons, nous allons tâcher d'exposer, aussi succinctement que possible, son histoire et celle de ses produits.

Pour arriver à ce résultat, nous diviserons notre travail en quatre parties :

1° Histoire botanique;
2° Culture et récolte des produits;
3° Histoire chimique;
4° Histoire pharmaceutique.

1° Histoire botanique.

Avant d'aborder l'histoire spéciale du Pinus maritima, résumons en quelques mots les caractères généraux du genre Pinus. Le genre Pinus est un genre de la famille des conifères, de la tribu des abiétinées.

Dans la tribu des abiétinées se trouvent réunies tous les conifères dont les fleurs femelles sont renversées, attachées à la base d'écailles très-nombreuses, et dont le fruit constitue un véritable cône écailleux. Les principaux genres que renferme cet ordre, sont les genres : Pinus, Abies, Larix, Cunninghamia, Araucaria, Dammara, etc.

Genre Pinus. Fleurs monoïques situées sur divers rameaux. Mâles : chatons globuleux, ovoïdes, nombreux, comprimés, spiciformes. Chaque étamine est supportée par un court pédicelle, composée de deux anthères terminées chacune à leur sommet par une petite membrane; ces anthères sont oblongues, soudées entre elles, et s'ouvrent par un sillon longitudinal. Chaque anthère est monoculaire et renferme un pollen pulvérulent.

Femelles : chatons au nombre de 1, 2, 3 ou davantage, naissant vers le sommet des rameaux, formés d'écailles imbriquées. Chaque ecaille porte à l'intérieur deux ovules renversés.

Le fruit est un cône, ou strobile, de forme variable, formé d'écailles imbriquées, ligneuses, obtuses à leur sommet; chaque écaille recouvre deux graines à périsperme coriace ou osseux, qui se termine par une aile membraneuse située à la partie latérale.

La graine contient une amande composée d'un endosperme et d'un embryon. L'endosperme est blanc, charnu, contenant de l'huile grasse dans son parenchyme. L'embryon est renversé, cy-

lindrique, occupant presque toute la longueur de l'endosperme. La radicule est intimement soudée avec l'endosperme, le corps cotylédonaire se subdivise en 3-12 cotylédons foliacés.

Le genre *Pinus* est formé d'arbres rameux, plus rarement d'arbustes ; les feuilles sont entières, persistantes, coriaces, linéaires ; elles sont réunies par faisceaux de 2 à 5, enveloppées à la base par une petite membrane scarieuse qui provient de la rupture du bourgeon.

Le Pin maritime (*Pinus maritima*, L. ; *Pinus pinaster*, Lamarck) croît naturellement dans le midi de la France et de l'Europe, sur les bords de la mer et dans les endroits secs et sablonneux. Il a été implanté sur les dunes qui bordent le littoral du golfe de Gascogne depuis l'embouchure de la Gironde au nord jusqu'à celle de l'Adour au sud par M. Brémontier vers le milieu du XVIII[e] siècle et sous le règne de Louis XV. Ces dunes, déjà d'une hauteur énorme, incessamment poussées par les vents d'ouest et de sud-ouest, fréquents dans ces parages, envahissaient toujours, et eussent fini par couvrir tout le pays qui forme aujourd'hui le département des Landes et une grande partie de celui de la Gironde sans cette heureuse importation. Un monument commémoratif, hommage de la reconnaissance publique, a été élevé à M. Brémontier au milieu d'une grande forêt de Pins située tout près de la station balnéaire aujourd'hui si connue d'Arcachon. Depuis cette époque, le Pin s'est beaucoup multiplié dans ces régions du sud-ouest de la France et est devenu une source de fortune pour ce pays si déshérité.

Le Pin maritime ne s'élève ordinairement qu'à une hauteur médiocre et présente l'aspect d'une pyramide assez belle ; son tronc est droit, quelquefois tortueux ; son écorce est rugueuse, d'un gris rougeâtre ; ses rameaux, étalés par verticilles réguliers, sont garnis de feuilles longues de 22 à 27 centimètres, étroites et linéaires, concaves à leur partie supérieure, d'un vert foncé, très-lisses, pointues, piquantes, réunies deux à deux dans une gaîne

membraneuse assez longue. Ces feuilles sont munies à leur base d'une écaille réfléchie en dehors à son sommet.

Les chatons de fleurs mâles sont toujours placés à la base des bourgeons qui doivent former la pousse de l'année. Au printemps, au moment de la fécondation, le sol des forêts de Pins est recouvert d'une abondante poussière jaune que les habitants du pays prennent pour une pluie de soufre et qui n'est autre chose que le pollen de la plante.

Les cônes de fleurs femelles sont d'une grosseur médiocre, étroits, d'un jaune brun luisant, allongés, élargis à leur base, rétrécis insensiblement en pyramides, portés sur des pédoncules courts, ligneux, tenant fortement aux branches, recourbés en dehors et souvent opposés deux à deux.

Les cônes du Pinus maritima mesurent en moyenne 65 millimètres d'épaisseur et 13 à 16 centimètres de longueur; chaque écaille est étroitement appliquée contre sa voisine jusqu'à la maturité complète des graines, elles s'entr'ouvrent ensuite pour leur donner issue. La surface de chaque cône est composée d'une foule de petits cônes tronqués, à sommet ombiliqué, marqué d'un point noirâtre; chacun de ces petits cônes est le sommet d'une écaille.

Il est inutile d'ajouter, pour terminer la description du Pin maritime, que son bois présente les particularités anatomiques spéciales à la famille des conifères; enfin cet arbre, dont les racines sont peu profondes et traçantes et dont les graines peuvent germer dans du sable chimiquement pur, se prête parfaitement à la nature du sol des Landes, essentiellement formé d'une couche de sable peu épaisse au-dessous de laquelle se trouve une couche d'argile plastique empâtant des cailloux roulés et connue dans le pays sous le nom d'*alios*.

Comme tous les Conifères, le Pin maritime laisse transsuder par toutes ses parties un suc résineux qui s'évapore en partie à

l'air et qui constitue à l'état de consistance molle la térébenthine de Bordeaux.

Ce suc résineux est renfermé dans un système de vaisseaux spéciaux, laticifères, analogues à ceux qui existent dans toutes les plantes à suc propre résineux ou gommo-résineux, comme les Ombellifères, les Térébenthacées, les Euphorbiacées, etc.

Le Pin maritime croît rapidement : dès la deuxième année, il peut servir à faire des échalas pour la vigne; à 15 ou 18 ans, on peut l'abattre pour brûler; à 20 ou 25 ans, il fournit de la résine, et peut en fournir pendant trente ans.

2° Culture et récolte des produits.

Le Pinus maritima se trouve surtout en France, dans les départements de la Gironde et des Landes; il constitue avec le Chêne tauzin, le Chêne robuste, le Chêne-Liége et le Chêne vert, l'essence des forêts qui couvrent les vastes plaines de sable qui s'étendent du nord au sud depuis la pointe de Graves jusqu'à l'embouchure de l'Adour. On trouve encore le Pinus maritima dans les forêts du département du Var et sur les bords de la Méditerranée; on le rencontre aussi en Espagne et en Italie. Dans le centre de la France, on le rencontre dans la Sologne, et dans l'Ouest sur les côtes de la Saintonge et de la Vendée. Dans aucun pays il n'est cultivé comme produit d'exploitation agricole, excepté dans les départements de la Gironde et des Landes, où il n'a pas tardé à acquérir une importance considérable. L'Amérique du Nord fournit des produits semblables à ceux du sud-ouest de la France qui sont très-employés en Angleterre et aux États-Unis.

Le Pin maritime demande d'avoir acquis un certain développe-

ment avant d'être livré à l'exploitation, et ce n'est que vers l'âge de 30 ou 40 ans qu'un Pin fournit assez de résine pour être exploité avec fruit.

Les semis de pin sont faits en quinconces, et sont divisés en grands carrés séparés les uns des autres par de larges avenues. Cette disposition permet à l'exploitation de s'effectuer avec beaucoup plus d'ordre et de régularité, et rend beaucoup plus facile le transport des produits. De loin en loin se trouvent de grands parallélipipèdes en bois, ayant à peu près la forme des pressoirs à vendange. Ils sont divisés en deux compartiments dans le sens de leur plus grande largeur, par une planche percée de trous. C'est dans ces récipients que l'on accumule la térébenthine brute fournie par les arbres circonvoisins. Puis au centre d'une exploitation, en moyenne, d'une centaine d'hectares, se trouve la maison du paysan chargé de la culture et de la récolte. Ces maisons, toujours entourées d'une prairie obtenue à grands frais sur ce sol ingrat, et d'un verger, sont connues dans le pays sous la dénomination de maison du *résinier*.

Quand un pin est assez vieux pour être exploité, un *résinier*, monté sur une espèce d'échelle de perroquet, qu'il porte avec lui, et qu'il appuie contre chaque arbre, commence par émonder toutes les branches qui sont à une petite distance du sol, et ne laisse en quelque sorte qu'un bouquet terminal. Puis avec une hache creuse, en forme d'herminette, il fait une entaille au tronc de l'arbre de 5 centimètres de profondeur environ, et à une petite hauteur au-dessus du sol, environ 2 mètres.

Tous les huit jours, il augmente l'entaille faite à chaque arbre, en allant vers le haut, jusqu'à ce qu'elle ait atteint en longueur à peu près la moitié de la hauteur du pin. Cette entaille fournit de la térébenthine pendant toute une campagne; l'année suivante le *résinier* en fait une nouvelle en faisant le tour de l'arbre, et s'arrange de telle façon que la première plaie est cicatrisée quand il est re-

venu à son point de départ. Un pin peut fournir de la térébenthine pendant une quarantaine d'années.

Sous l'influence de la chaleur de l'atmosphère, le suc résineux s'épanche au dehors, coule le long de la plaie jusqu'au bas, et se concrète en partie pendant son trajet, par suite de l'évaporation d'un peu d'essence. Primitivement, pour recueillir la térébenthine, on se contentait de creuser dans le sol, au bas de la plaie, une espèce d'auge où coulait la partie la plus fluide; mais elle s'y mêlait de débris de copeaux, de feuilles, de terre, et exigeait beaucoup de temps pour sa purification. Depuis quelques années, on a remplacé cette auge par un pot à fleurs ordinaire, appliqué par son bord supérieur contre le tronc de l'arbre, et maintenu en dessous par deux pointes en fer, ou mieux encore et plus solidement par un fil de fer qui fait le tour de l'arbre et du pot. Grâce à cette heureuse modification, on obtient un produit moins sali de matières étrangères et beaucoup plus facile à enlever. La partie concrétée en larmes blanc-jaunâtres et qui ressemble beaucoup à de la manne en larmes, est enlevée avec des rateaux, réunie dans des baquets et emportée avec la partie liquide dans les réservoirs dont nous avons déjà parlé. Ces réservoirs sont situés sur des emplacements dépourvus d'ombrages, exposés à toute l'ardeur des rayons solaires; la térébenthine s'y liquéfie peu à peu complétement et filtre au travers du plancher percé de trous, pour couler dans la partie inférieure, où on la recueille. C'est ce qu'on appelle la térébenthine au soleil.

L'exploitation qui commence fin février ou à la mi-mars, suivant les années, se termine à la fin d'octobre. Elle est plus abondante et plus fructueuse dans les années chaudes et sèches que dans les années pluvieuses. Pendant l'hiver, les plaies laissent écouler un suc qui se concrète rapidement, qu'on recueille au printemps et qu'on nomme *galipot*. Le produit estival le plus estimé se nomme *gemme* ou *gomme molle*, il est connu dans le commerce sous les noms de térébenthine au soleil et de térébenthine à la chaudière,

Quand la chaleur de l'été est suffisante, on filtre toujours la térébenthine au soleil; mais, comme du reste ce procédé ne peut être employé que pendant les mois de l'année où la température est la plus élevée, et qu'on récolte aussi de la térébenthine au printemps et en automne, on purifie alors ces produits par le procédé dit à la chaudière. Pour cela faire, on emplit de grandes chaudières de produit brut, on élève la température à + 100 degrés et on filtre au travers de filtre de paille.

La térébenthine obtenue ainsi ne vaut jamais la première, car bien qu'on n'élève pas beaucoup la température dans les chaudières, le produit prend déjà une légère odeur empyreumatique, et est privé d'une bonne partie de son essence. Ce qui du reste justifie parfaitement cette assertion, c'est que la térébenthine à la chaudière se vend toujours un prix inférieur à celle obtenue au soleil.

On continue l'exploitation du pin pendant une quarantaine d'années, en ayant soin, au moins dans les propriétés bien entretenues, de ramasser tous les copeaux, les branches provenant des coupes et les feuilles qui tombent. Ces rebuts sont employés, soit pour faire des bourrées destinées à chauffer les fours de boulanger, soit pour être consumées à petit feu et faire du goudron. Enfin, quand le pin est épuisé de térébenthine, on l'abat, et son bois sert encore à une foule d'usages. D'abord on l'emploie comme combustible, il est très-bon pour allumer les feux, mais brûle avec beaucoup de rapidité, et en produisant beaucoup de fumée. Il est peu employé dans la construction, car il est léger, d'un grain assez lâche, et aisément inflammable; mais, injecté au sulfate de cuivre suivant le procédé de M. Boucherie, il sert pour faire des poteaux télégraphiques. Depuis quelques années, la compagnie du chemin de fer du Midi emploie le bois de pin pour faire des traverses, supports de rails, qui sont complétement imputrescibles.

Voici comment s'exécute ce travail : dans de larges cylindres de fonte très-épaisse, dont les orifices peuvent se fermer hermétique-

ment, et dont les parois peuvent supporter une pression énorme, on arrange circulairement des troncs de pin fendus par leur milieu, et coupés de la longueur voulue. Les cylindres communiquent par une de leurs bases, percée d'un large orifice, et au moyen d'un gros tuyau en fonte, assez semblable à ceux qui servent à la conduite des eaux, avec un appareil distillatoire, en fonte également, et où on distille des goudrons. Les appareils, une fois garnis et hermétiquement fermés, on procède à la distillation ; les huiles de goudron, chargées de créosote, pénètrent dans les fibres des pins et leur communiquent leurs propriétés imputrescibles. Ces bois, injectés à la créosote, servent également, avec grand avantage, à la construction des pilotis.

Les bourgeons du pin maritime sont également recueillis, on les vend dans le commerce de la droguerie, car ils sont employés en médecine.

Le produit principal, essentiel, du pin maritime, est la térébenthine de Bordeaux : étudions donc ce produit plus particulièrement, ainsi que tous les corps qui en dérivent.

Térébenthine de Bordeaux. — Cette térébenthine se divise toujours en deux parties, une partie semi-fluide qui surnage un précipité semi-solide. Si on agite, ces deux parties se mêlent, et la térébenthine présente alors une consistance de miel épais, trouble, et comme laiteux. Sa couleur est blanc jaunâtre, son odeur, forte et désagréable, sa saveur âcre, amère et nauséeuse ; sa densité varie suivant qu'elle renferme une plus ou moins grande quantité de parties solidifiées, mais elle est toujours inférieure à celle de l'eau. Au contact d'un corps en combustion, la térébenthine s'enflamme et brûle avec une flamme rougeâtre, en répandant une fumée épaisse et une odeur forte et désagréable. La térébenthine est insoluble dans l'eau, mais elle se dissout complétement dans l'alcool rectifié, et cède à l'éther, au sulfure de carbone, et aux huiles grasses quelques-uns des principes qui la constituent. La térében-

thine de Bordeaux est une substance douée d'action sur la lumière polarisée, son pouvoir rotatoire lœvogyre mesure en moyenne 6°, 5. Si on laisse la térébenthine exposée à l'air, elle tend rapidement à perdre son essence et à se transformer en un corps résinoïde.

On trouve dans le commerce diverses térébenthines qui diffèrent plus ou moins de la térébenthine de Bordeaux, celles qui proviennent des sapins, des mélèzes et des térébinthes, possèdent toujours une odeur agréable citronnée ou balsamique, et ne laissent jamais déposer de résidu résineux cristallin. La térébenthine qui ressemble le plus à celle de Bordeaux, qui se trouve en grandes quantités dans le commerce anglais, et qui sert aux mêmes usages, c'est la térébenthine de Boston. Néanmoins, son odeur et sa saveur sont moins fortes et plus agréables que celles de la térébenthine de Bordeaux, sa consistance est plus unie et moins grenue; mais ce qui la distingue surtout et empêche toute confusion, c'est son action rotatoire. Cette action, en effet, d'après les expériences de M. Biot, revues et répétées par une foule de savants, s'exerce vers la gauche, et est en moyenne de 9 degrés; mais l'essence qui en provient, au lieu de posséder, comme l'essence du pin maritime, une déviation à gauche, en exerce une à droite égale en moyenne à $+ 22°,4$. Enfin, ce qui distingue surtout la térébenthine de Bordeaux, c'est sa rapide solidification par $\frac{1}{32}$ de magnésie calcinée, propriété si active qu'un peu de cette térébenthine rend le copahu solidifiable, tandis que le suc résineux de mélèze, non-seulement ne possède pas cette propriété, mais l'enlève même au baume de copahu.

La térébenthine de Bordeaux étant d'un prix assez inférieur, est rarement falsifiée dans le commerce, et sert plutôt à falsifier les produits similaires tels que les baumes et les térébenthines de Venise ou de Strasbourg.

Néanmoins, pour apprécier les impuretés, morceaux de bois, sable, etc., qu'on peut y ajouter par fraude, pour augmenter son poids, il suffit de la traiter par l'alcool rectifié bouillant et de fil-

trer; le poids du résidu insoluble donnera la valeur approximative des produits ajoutés. On a aussi falsifié la térébenthine par un mélange de colophane, d'huile grasse et d'essence de térébenthine en petite quantité. Pour reconnaître cette fraude, il suffit de chauffer le produit soupçonné; si la térébenthine est vraie, elle doit laisser un résidu sec et cassant. Dans le cas contraire, elle laissera un résidu gras, huileux, tachant le papier et glissant dans les doigts.

Barras ou *galipot.* — La térébenthine qui coule en hiver et qui se concrète alors rapidement sur le tronc des pins, est connue sous le nom de barras ou galipot. Ce galipot contient beaucoup moins d'essence que la térébenthine; néanmoins, celui qui est de consistance un peu molle en renferme encore assez pour donner lieu à une exploitation.

Le galipot se présente sous forme de larmes, ressemblant à celles de la manne en larmes, mais toujours moins blanches; quand elles sont vieilles elles prennent une couleur jaune rougeâtre; sèches à l'extérieur, elles sont un peu molles au centre. L'odeur du galipot est plus suave et moins désagréable que celle de la térébenthine, sa saveur moins amère. Soumis à l'action de la chaleur, il fond d'abord, puis noircit de plus en plus au fur et à mesure qu'on élève la température, en dégageant des vapeurs empyreumatiques très-inflammables, excitant la toux et provoquant le larmoiement. Le galipot est insoluble dans l'eau, mais soluble en toutes proportions dans l'alcool rectifié: sa dissolution alcoolique jouit du pouvoir lœvogyre.

La térébenthine et le galipot sont les deux produits naturels du *Pinus maritima*, mais l'industrie humaine sait les transformer en une foule de produits secondaires d'une utilité très-grande. Ces produits, que nous allons passer en revue, sont : l'essence de térébenthine, la colophane, la résine jaune, le goudron et la poix

noire ; parmi les produits moins employés se rangent l'huile de raze et l'huile de cade commune.

Essence de térébenthine. — L'essence de térébenthine s'obtient en distillant avec de l'eau ou à feu nu la térébenthine de Bordeaux. Le produit rectifié, qui se trouve dans le commerce, est liquide à la température ordinaire, incolore, très-mobile, d'une odeur forte et peu agréable, d'une saveur chaude, âcre et nauséeuse. Sa densité égale 0,885 en moyenne, son pouvoir rotatoire lœvogyre égale en moyenne — 36°,5. Elle est soluble en toutes proportions dans l'alcool anhydre, mais sa solubilité décroît avec la force de l'alcool.

L'essence de térébenthine est très-inflammable, elle brûle avec une flamme très-colorée et très-fuligineuse. Exposée à l'air en couches minces, elle s'évapore rapidement et se résinifie en grande partie. L'essence de la térébenthine de Boston ou essence anglaise, diffère notablement de l'essence de Bordeaux ; elle jouit d'une odeur spéciale balsamique, sa densité égale 0,863, son pouvoir rotatoire est dextrogyre et égale en moyenne + 22°,5.

L'essence de térébenthine est rarement falsifiée, elle sert plutôt à falsifier les huiles essentielles d'un prix élevé, essence de citron, de bergamotte, de menthe, etc...

L'essence de térébenthine du commerce n'est jamais pure : elle renferme toujours, même celle qui est rectifiée, de l'huile pyrogénée et un peu de colophane. Quand elle renferme 2 0/0 de colophane, elle se prend en masse butyreuse par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque. Si elle renferme de l'huile pyrogénée, on obtient un magma gélatineux, brun-fauve, demi-transparent par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque. Laissée en repos, la liqueur se sépare en deux couches, une supérieure, incolore, et une inférieure, butyreuse, constituée par le magma ci-dessus. Du reste, dans ce dernier cas, elle ne marque plus que 73° à 76° centigrades.

Huile de raze. — Les galipots gras, c'est-à-dire ceux qui contiennent une certaine quantité d'essence, sont distillés avec de l'eau et donnent une essence vulgairement nommée *huile de raze.* Cette essence ressemble en tous points à celle de la térébenthine; mais comme elle subit l'action d'une température moins élevée, et qu'elle provient d'un produit naturel, elle ne renferme point d'huile pyrogénée, et son odeur est beaucoup plus suave.

Colophane, brai sec ou arcanson. — On nomme ainsi les résines du pin maritime privées d'essence. On distingue dans le commerce deux colophanes : 1° la colophane du galipot, obtenue en faisant cuire ce corps à feu nu dans une chaudière jusqu'à consistance solide. C'est un produit d'un jaune clair, translucide, à cassure un peu visqueuse, et conservant une légère odeur aromatique; 2° la colophane proprement dite, provenant de la distillation de la térébenthine. C'est le corps qui reste dans la cucurbite des alambics où s'effectue la distillation, on le soutire par un robinet spécial situé à la partie inférieure de l'appareil, le produit liquide s'écoule dans une rigole creusée dans du sable et y prend l'état solide.

Cette colophane est solide, cassante, friable, d'une couleur jaune-brun plus ou moins foncé, d'une saveur peu prononcée, d'une odeur résineuse particulière; vue en lames minces, elle est transparente. Elle est moins dense que l'eau, insoluble dans ce liquide, mais soluble dans l'alcool concentré bouillant, l'éther, et les huiles grasses et volatiles. Exposée à la chaleur, la colophane fond d'abord, puis se décompose comme le galipot, en donnant toutefois moins de produits volatils. Elle peut prendre feu et brûler avec une flamme très-fuligineuse. Sa poudre est jaune pâle.

La colophane d'Amérique est plus foncée que celle de France, mais elle possède une légère odeur aromatique assez agréable.

Poix jaune ou résine jaune. — La colophane, brassée avec de l'eau quand elle est fondue, puis refroi die lentement, constitue la poix

jaune ou résine jaune. C'est un corps solide, d'un jaune-paille foncé, opaque, à cassure vitreuse, sec et friable, son odeur et sa saveur sont peu sensibles.

Les dissolvants de la colophane dissolvent la poix jaune, mais mettent en liberté l'eau qui était interposée entre ses molécules, au moins les dissolvants qui ne sont pas miscibles à ce dernier liquide, comme l'éther et les huiles grasses. Soumise à l'action de la chaleur, la poix-résine jaune fond en pétillant et dégage de la vapeur d'eau ; elle se comporte, du reste, comme la colophane.

Goudron. — On nomme goudron tout produit brun noirâtre, d'odeur empyreumatique, de consistance semi-liquide qui provient de la combustion incomplète des bois, et qui est un mélange des divers produits de la décomposition par la chaleur des tissus des végétaux ligneux. Le goudron le plus employé, surtout dans la construction navale, est le goudron des conifères en général, et en France celui du pin maritime. Ce goudron, en effet, renferme, outre les huiles empyreumatiques provenant de la distillation du bois, une forte proportion de résines n'ayant subi qu'un commencement d'altération, et se trouve très-propre à remplir le double but que l'on veut atteindre, rendre le navire imperméable et imputrescible, agglutiner, cimenter ses parties. On emploie beaucoup en Angleterre, pour le même objet, les goudrons de Norwége, préparés avec les bois des sapins du Nord (*Abies excelsa*, *Abies pectinata*).

Le goudron se présente sous forme semi-liquide, sa consistance est celle du miel épais. Il est d'un jaune brun foncé, et paraît noir en masse, en couche mince il est brun. Il se sépare en deux parties d'inégale densité, l'une supérieure moins foncée, d'une odeur empyreumatique très-forte, l'autre inférieure, noire, d'une odeur plutôt résineuse. Mis en contact avec un corps en ignition, le goudron s'enflamme, et brûle avec un flamme rougeâtre, très-fuligineuse. Mis en macération dans l'eau distillée froide, le gou-

dron lui cède une très-petite quantité de ses principes, et l'eau prend une couleur jaune et une odeur empyreumatique.

L'eau bouillante se charge davantage, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, les huiles grasses, dissolvent le goudron en plus ou moins grande quantité.

Pour préparer le goudron on se sert surtout des troncs de pin épuisés de térébenthine. Pour cela on les coupe de longueur à peu près égale, on les laisse sécher pendant un an, et on les arrange symétriquement dans une fosse creusée en terre et de forme conique. Au-dessus et sur la base du premier cône ainsi formé, on en élève un second avec du bois débité en bûchettes, en ayant soin de laisser au centre des deux cônes une cheminée d'appel. Les produits de la combustion se rendent dans la partie inférieure du cône inférieur, et par le moyen d'un canal incliné, se réunissent dans des réservoirs placés plus bas. On recouvre le cône supérieur de gazon et de terreau, et on allume le feu au moyen de quelques bourrées placées dans le bas de la cheminée d'appel. Grâce à cette disposition spéciale, la combustion ne se fait que très-lentement, et les produits de la décomposition se rendent dans la partie inférieure, d'où ils s'écoulent au dehors par le canal. C'est un véritable distillation (*per descensum*). A la fin de l'opération, les bûchettes sont transformées en un charbon léger, très-combustible, et très-propre à allumer les charbons végétaux plus denses comme celui de chêne, ou les charbons fossiles. Pour le livrer au commerce on enferme le goudron dans de petits tonnelets en bois de pin.

Poix noire. Des entailles faites aux pins résultent des copeaux imbibés de térébenthine : on les recueille avec soin, ainsi que les filtres de paille qui ont servi à la purification de la gemme. On empile ces détritus dans des fourneaux sans courant d'air, de 2 mètres à 3 mètres 30 de circonférence et 2 mètres 60 à 3 mètres 30 de hauteur, et y on met le feu par en haut. Au fur et à

mesure que la combustion s'opère, une résine fondue très-chargée de fumée coule au travers des copeaux et gagne le fond du fourneau. Un conduit placé *ad hoc* la reçoit et la déverse encore en fusion dans de grands réservoirs, remplis d'eau froide. Là elle se sépare en deux parties : l'une, moins dense, huileuse, d'un brun fauve, analogue à l'huile de goudron, reste à la surface ; c'est l'*huile de poix*; l'autre, très-chargée de charbon, gagne le fond. C'est cette dernière, cuite à la chaudière jusqu'à privation complète d'huiles pyrogénées, qui constitue la poix noire ou résine noire.

Cette poix noire est solide, d'un noir lustré, à cassure vitreuse, se ramollissant à la chaleur de la main et y adhérant très-fortement. Elle se comporte du reste comme la colophane; car ce n'est que de la colophane plus ou moins altérée par la chaleur, et colorée par du noir de fumée en poudre impalpable.

Huile de cade commune. L'huile de cade commune ou fausse, que l'on substitue par fraude à l'huile de cade vraie provenant de l'oxycèdre (*Juniperus oxycedrus*) est tout simplement un mélange des huiles légères de goudron, et des huiles de poix. Elle est liquide, de consistance huileuse, brun noirâtre, d'une odeur empyreumatique désagréable, très-inflammable.

Noir de fumée. Enfin on utilise les térébenthines, les galipots, les résines de rebut pour la confection d'un noir gras très-connu dans l'industrie sous le nom de noir de fumée. Pour arriver à ce résultat on brûle ces produits dans des marmites de fonte, recouvertes d'un chapeau également en fonte et qui communique avec une vaste chambre. Cette chambre est fermée à sa partie supérieure par un grand cône en toile, qui peut au moyen d'une poulie et d'une chaine s'abaisser ou s'élever à volonté.

La fumée abondante provenant de cette combustion, et qui est un mélange intime de charbon et d'huile pyrogénée, se condense sous forme d'une poudre impalpable sur les parois du cône et de

la chambre. Quand l'opération est terminée, on laisse descendre le cône qui racle le sol de la chambre et ramasse tout le noir sur le sol inférieur. On le recueille alors avec des pelles.

Le noir de fumée est d'un beau noir lustré, il est gras et convient parfaitement à la peinture et à la fabrication de l'encre d'imprimerie. Privé de son huile pyrogénée par la calcination en vase clos, il donne le charbon le plus pur que l'on puisse obtenir artificiellement.

Il se distingue du charbon d'os ou noir animal, par sa densité moins grande; puis, calciné à l'air libre, le noir animal laisse un résidu blanc de phosphate et de carbonate calcaires : le noir de fumée ne laisse pas de résidu dans les mêmes circonstances. Il se distingue du charbon végétal en ce qu'il cède à l'alcool et à l'éther son huile pyrogénée, celui-là ne cédant rien à ces véhicules.

3° Histoire chimique.

Essence de térébenthine. — L'essence de térébenthine étant le corps le plus important parmi ceux que produit le pin maritime, nous commençons par son histoire. L'essence de térébentine est connue déjà depuis une très-haute antiquité : Marcus Græcus l'a décrite au VIIIe siècle.

Depuis la création de la chimie, plusieurs savants se sont occupés de ce corps important, et il faut citer parmi ceux qui ont le plus avancé son histoire, MM. Thénard, Dumas, Soubeiran, Deville, Gerhart et Laurent, et enfin et surtout M. Berthelot. On connaît dans le commerce l'essence de térébenthine française provenant du Pinus maritima, et l'essence anglaise (*camphene spirit*), qui provient du Pinus australis; nous ne nous occuperons que de la première.

L'essence de térébenthine du commerce n'est point un produit

pur, elle renferme toujours une assez grande quantité de parties résinifiées, dues à l'action exercée à la longue par l'oxygène de l'air ; et suivant plusieurs auteurs elle est acidifiée par un peu d'acide formique. M. Bouchardat, en soumettant l'essence de térébenthine à la distillation fractionnée dans le but de déterminer ses propriétés physiques, a trouvé des résultats d'une variabilité remarquable. Les premiers produits obtenus à feu nu possédaient un pouvoir lœvogyre égal à — 33°, les seconds produits obtenus avec de l'eau n'agissaient plus qu'avec une intensité de — 32° ; et les derniers de 22°. M. Bouchardat a pensé que l'essence du commerce était un produit altéré, et M. Thénard, en se basant sur le fait de la production de deux chlorhydrates quand on fait agir l'acide chlorhydrique sur l'essence, a cru que ce corps était un mélange de carbures isomères.

Pour résoudre cette importante question, M. Berthelot a entrepris de nombreux travaux, et voici les résultats auxquels il a été conduit.

Il se demande d'abord si l'essence telle qu'elle se trouve dans le commerce est identique au suc résineux fourni par l'arbre ; et passant en revue la série d'opérations qui sont nécessaires à son extraction et à sa purification, il prouve que l'essence se trouve alors soumise à plusieurs causes d'altération dont les principales sont la chaleur et les acides. Or, la chaleur agit sur l'essence pour la transformer isomériquement, et cela d'autant plus profondément qu'elle est plus élevée : les acides agissent dans le même sens, et les acides minéraux énergiques produisent des corps isomères privés du pouvoir rotatoire. Ainsi l'essence qui a subi ces deux causes d'altération est une essence modifiée, et pour arriver à un résultat positif sur la nature intime de ce corps, il faut s'en procurer un qui ait été complétement soustrait à toute cause altérante. Pour arriver à ce résultat, M. Berthelot récolte lui-même la térébenthine, en suture immédiatement les acides par la chaux ou la magnésie et finalement la distille

dans le vide. Le produit distillé au bain d'eau a passé de 80° à 100°, il a présenté toujours une densité de 0,864 à + 15°, il a joui d'un pouvoir rotatoire de — 32°,4; enfin, analysé en plusieurs fractions, sa formule a toujours correspondu au symbole $C^{20}H^{16}$. Mais en faisant agir sur ce carbure qu'on peut considérer comme unique, l'acide chlorhydrique, on obtient toujours un chlorhydrate solide et un chlorhydrate liquide de quelque façon qu'on s'y prenne, et à quelque température qu'on agisse. M. Deville pense que l'acide chlorhydrique se combine en partie au carbure pour former du camphre artificiel, et réagit en partie sur lui, le transforme en un corps isomère, et se combine à cet isomère pour former du camphre liquide. La formation du chlorhydrate liquide augmentant avec la température et cette formation se faisant seule quand la température atteint 100°, prouve la modification complète du carbure par l'acide chlorhydrique et en définitive l'unicité du carbure $C^{20}H^{16}$ qui distille de 80° à 100°. Si on pousse la distillation vers 150° et 180°, on obtient un second produit; ce produit est oxygéné, il possède un pouvoir lævogyre variant de — 33°,7 à—32°,25; il distille de 161° à 164°. Le carbure oxydé qui constitue ce corps n'est point un carbure identique avec celui qui distille entre 80° et 100°, car il fournit un camphre artificiel dont la déviation est de — 22°,3 quand celle du camphre artificiel du carbure précédent égale — 23°,9.

On peut conclure de ce qui précède, que l'essence de térébenthine obtenue aussi exactement semblable que possible au produit naturel, est constituée en majorité par un carbure unique $C^{20}H^{16}$, et, en minorité, par un carbure isomère oxydé à différents degrés d'oxydation; que l'essence du commerce est un mélange de produits tellement modifiés qu'il est impossible d'en retirer, avec toutes les précautions imaginables, un carbure unique complétement identique avec le carbure naturel.

L'essence de térébenthine du commerce parfaitement rectifiée est incolore, d'une odeur forte, d'une densité d'environ 0,86 à

l'état liquide, et de 4,76 (4 volumes) à l'état de vapeur; son point d'ébullition est à 160°, elle est très-soluble dans l'alcool et l'éther. Le carbure $C^{20}H^{16}$ qui constitue en majorité l'essence naturelle, chimiquement pur, est incolore, d'une odeur presque agréable, d'une densité de 0,864 à + 15°, son point d'ébullition est situé, entre 159° et 163° (on peut faire bouillir l'essence de térébenthine sans modifier son pouvoir rotatoire, si on a le soin de maintenir l'ébullition à la pression ordinaire, et dans une atmosphère d'acide carbonique), son pouvoir rotatoire égale — 36°,5.

Les carbures isomères qui se trouvent dans l'essence du commerce et dans le suc naturel et qui ne se volatilisent que vers 250°, paraissent jouir d'un pouvoir dextrogyre.

L'essence de térébenthine dissout la moitié de son poids de soufre, le phosphore, les résines et les graisses. Elle dissout aussi le caoutchouc, et son action dissolvante pour cette substance s'accroît si on l'a préalablement distillée à feu nu ou sur de la brique.

La chaleur agit sur l'essence pour la transformer en carbures isomères dont le pouvoir rotatoire varie. L'essence humide absorbe rapidement l'oxygène sous l'influence de la lumière directe, et se transforme en un corps cristallisé $C^{20}H^{16}O^{2}$, 2HO (Sobrero).

Le chlore agit vivement sur l'essence : si l'action est rapide, l'essence s'échauffe beaucoup et peut s'enflammer; si l'action est lente et ménagée, il se fait un produit chloré. L'essence distillée avec de l'hypochlorite de chaux et de l'eau donne lieu à une réaction tumultueuse, et il se fait du chloroforme. Elle agit dans ce cas comme l'alcool.

Le brome agit moins vivement que le chlore, il se dégage de l'acide bromhydrique, et il se fait un dérivé quadribromé. Soluble à froid dans l'essence, l'iode la colore en vert foncé. Mais à une température plus élevée, l'iode se combine, il se fait de l'acide iodhydrique, et il distille un liquide noirâtre et visqueux que la potasse décolore.

L'essence de térébenthine absorbe l'acide chlorhydrique, mais la quantité qu'elle en absorbe varie suivant la rapidité de l'absorption et l'élévation de la température. A froid et par une action lente l'essence absorbe beaucoup d'acide. Si on fait arriver du gaz chlorhydrique sec dans l'essence rectifiée et refroidie, on obtient un mono-chlorhydrate solide connu sous le nom de *camphre artificiel.* Si l'on fait un mélange d'essence et d'acide en dissolution dans l'eau, et qu'on laisse réagir pendant plusieurs semaines, on obtient un bichlorhydrate liquide.

Avec l'acide bromhydrique, ou obtient dans les mêmes conditions physiques, un mono, un bi et un sous-bromhydrate.

Ni l'acide fluorhydrique, ni l'acide fluosilicique ne paraissent se combiner à l'essence de térébenthine.

Au contact de l'acide sulfurique concentré, l'essence s'échauffe considérablement, prend une couleur rouge et finit par se transformer en deux modifications isomériques qui ne jouissent plus d'action rotatoire; si on élève la température du mélange, il se fait un vif dégagement d'acide sulfureux.

Au contact d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique concentrés, l'essence prend feu immédiatement.

L'acide azotique agit de diverses façons sur l'essence. Si on se sert d'acide azotique monohydraté fumant, l'essence prend feu. Avec de l'acide ordinaire, l'action bien que moins énergique est néanmoins très-violente, la température s'élève beaucoup, et il se dégage des vapeurs nitreuses en quantité considérable. Quant aux produits dérivés, ce sont tous des produits d'oxydation qui varient avec le degré de concentration de l'acide, et la quantité de matière employée. Généralement on obtient de l'acide oxalique, des résines, et un acide particulier, l'acide térébique. Si l'attaque s'exécute dans un appareil distillatoire, et qu'on ait le soin de condenser les produits liquides de la réaction, on obtient un liquide acide au tournesol, et qui renferme de petites quantités

d'acides gras (acétique, propionique, butyrique), et un peu d'acide cyanhydrique.

L'acide hypo-azoteux agit énergiquement sur l'essence ; la température s'élève beaucoup, et il distille une huile rouge, d'une odeur agréable d'amandes amères et qui rappelle la nitro-benzine (essence de mirbane).

L'acide phosphorique vitreux colore l'essence en rouge, mais son action sur l'essence ne paraît pas donner lieu à des modifications importantes.

A froid l'acide carbonique n'agit point sur l'essence. Mais si on fait passer un mélange de vapeur d'essence, et de gaz acide carbonique au travers d'un tube de porcelaine chauffé un peu au-dessous du rouge sombre, il distille une huile très-fluide, chargée de produits empyreumatiques, et il se dégage de l'eau et de l'oxyde de carbone. Cette huile, après rectification et purification, aurait pour formule $C^{20}H^{14}$ (Deville) et la réaction pourrait s'expliquer de la façon suivante :

$$C^{20}H^{16} + C^{2}O^{4} = C^{20}H^{14} + C^{2}O^{2} + 2HO.$$

Le fluorure de bore agit de deux façons sur l'essence: il se fait 1° une absorption de gaz, 2° une modification du carbure. Ainsi vers 20° l'absorption du fluorure de bore monte jusqu'à 6 à 8 0/0 du poids du carbure, et au fur et à mesure la modification se produit. L'essence se colore, rougit fortement, s'épaissit et perd son pouvoir rotatoire. Cette modification est visqueuse, dichroïque inactive et ne se volatilise plus que vers 300° ou au-dessus.

Les acides faibles (oxalique, tartrique, acétique) n'agissent point à froid sur l'essence de térébenthine ; même après un mois de contact, le fluorure de silicium n'est pas absorbé. Mais de l'essence enfermée dans des tubes scellés avec les acides précédents et chauffée pendant cent trente heures par M. Berthelot, au bain-marie d'eau à + 100°, a été modifiée dans son pouvoir rotatoire et dans son

odeur. Les acides borique et oxalique ont agi le plus énergiquement, l'acide acétique a été à peu près nul. Si on élève la température du bain à 270°, l'acide oxalique transforme l'essence en deux modifications connues sous les noms de térébène et de colophène.

Chauffée dans les mêmes conditions avec du chlorure de zinc, l'essence est transformée en térébène vers 270° et il se dégage de l'hydrogène.

L'eau, les chlorures terreux, le fluorure de calcium, la magnésie, la mousse deptatine n'ont point d'action sur l'essence à 220°; les chlorures de calcium, de barium, de sodium, et le sel ammoniac n'ont point d'action non plus. Vers 240 et 250° l'essence est modifiée dans son pouvoir rotatoire, par les chlorures alcalino-terreux, et le fluorure de calcium lui ôte la propriété de donner un hydrate.

D'après ce que nous venons de voir, la chaleur et divers agents chimiques transforment l'essence en une substance isomérique qui diffère de l'essence ordinaire soit par une diminution du pouvoir rotatoire, soit par la privation complète d'action sur la lumière polarisée; de là deux genres de modifications : les modifications actives, et les modifications inactives.

Modifications actives. Chauffée seule en vase clos, l'essence se modifie moléculairement vers 240 ou 250°. Divers agents chimiques et surtout parmi eux le chlorure de zinc et le fluorure de calcium accélèrent ou augmentent ces modifications. Les deux modifications actives sont l'isotérébenthène, et le métatérébenthène.

Isotérébenthène. C'est un liquide mobile, incolore, d'une odeur de vieilles écorces de citrons. Il jouit d'une indice de réfraction considérable. Sa densité a $+ 22° = 0,8432$. Son point d'ébullition est situé entre 176° et 178°. Le pouvoir rotatoire est variable mais plus faible que celui de l'essence.

Pour l'obtenir, M. Berthelot chauffe l'essence à + 300° pendant deux heures. Au bout de ce temps, il distille à une température qui ne doit pas dépasser + 250° et être toujours au-dessous. Les produits sont rectifiés à la température de + 176° et 178°.

L'isotérébenthène donne deux chlorhydrates cristallisés, un hydrate cristallisé, et se comporte avec les agents chimiques comme l'essence ordinaire.

Métatérébenthène. Après la volatilisation de l'isotérébenthène, il reste dans la cornue un liquide, mélangé d'huiles de volatilité variable. Si on distille jusqu'à ce que le thermomètre monte à + 360°, le corps qui reste ensuite dans la cornue est du métatérébenthène. C'est un corps jaunâtre, visqueux, d'une odeur fort désagréable s'exaltant beaucoup à chaud, et peu sensible à froid ; sa densité = 0,913 à + 20°. Ce corps est volatil sans décomposition, il bout au-dessus de + 360°. Très-oxydable, il absorbe aisément l'oxygène de l'air et devient solide en prenant l'aspect de la colophane. Son pouvoir rotatoire lævogyre est plus faible que celui du corps précédent. Quand on chauffe l'essence pendant deux heures à + 300° il se produit 1/3 de métatérébenthène, après quarante-deux heures les 3/4. Ce corps absorbe l'acide chlorhydrique.

Modifications inactives. Les modifications de l'essence de térébenthine complétement privées de pouvoir rotatoire sont le térébène, le di-térébène (colophène), et le camphène.

Térébène. Le térébène est un liquide incolore, fluide, mobile, d'une odeur de thym. Sa densité, son point d'ébullition sont les mêmes que ceux de l'essence, mais il est plus stable que l'essence, et résiste beaucoup mieux aux agents oxydants. Voici le procédé donné par M. Deville pour l'obtention du térébène. Dans un matras refroidi avec soin on mêle à de l'essence un vingtième d'acide

sulfurique concentré. On agite le mélange qui devient rouge et visqueux. Au bout de vingt-quatre heures, on décante un liquide supérieur d'un dépôt noir très-acide. Si on élève la température, il se dégage de l'acide sulfureux, et le liquide est un mélange incolore de térébène et de di-térébène, que l'on sépare par distillation fractionnée. Le térébène passe le premier; s'il conserve des indices de pouvoir rotatoire, ils sont dus à des traces d'essence ordinaire, qu'on lui enlève par une rectification sur l'acide sulfurique.

Avec l'acide chlorhydrique (gaz), le térébène donne un sous chlorhydrate.

Avec le chlore, l'action très-vive se termine par la production d'un composé quadrichloré et dégagement d'acide chlorhydrique. Le brome agit comme le chlore; l'iode agit comme sur l'essence. M. Gerhart, en traitant le térébène par l'acide sulfurique fumant et saturant par le baryte, a obtenu un sel soluble $C^{20}H^{15}BaS^{2}O^{6}$.

Colophène, ditérébène (Berthelot). — Le colophène est liquide, moins fluide que le térébène, incolore, mais, par réfraction, paraissant indigo foncé. Sa densité = 0,940 à + 9°, son point d'ébullition est de + 310° à + 315°. Sa composition est $C^{40}H^{32}$, double de celle du térébène. On l'obtient en distillant le résidu de la distillation du térébène (Deville) ou par l'action du fluorure de bore sur l'essence (Berthelot).

Pour avoir le colophène très-pur, il faut le rectifier sur un alliage de potassium et d'antimoine.

Avec le gaz chlorhydrique, le colophène donne un composé couleur indigo.

Avec le gaz chlore, la température s'élève beaucoup, il ne se dégage point de gaz. et il se fait encore un corps résineux qui ressemble à de la colophane. Ce corps résineux est soluble dans l'alcool et s'en dépose sous forme de cristaux aciculaires.

Camphène (Dumas), *Camphylène* (Deville). — Si on fait passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge et rempli de chaux vive du camphre artificiel, il se fait du chlorure de calcium et il distille du camphène. Ce corps a été obtenu pour la première fois par M. Oppermann.

Le camphène est un corps liquide, incolore, très-mobile; il ressemble beaucoup au térébène, mais il s'en distingue en ce qu'il donne, avec le gaz chlorhydrique, un composé solide et un composé liquide, tous deux privés de pouvoir rotatoire (Soubeiran et Capitaine).

Le brome forme avec le camphène un composé solide, mélangé avec l'acide nitrique alcoolisé, le camphène donne un hydrate cristallisé.

Si au lieu de décomposer par la chaux à une haute température le mono-chlorhydrate d'essence de térébenthine solide, on décompose le mono-chlorhydrate liquide, on obtient une nouvelle huile (peucyle, Blanchet et Sell; térébylène, Deville) semblable au camphène, et dont la densité à + 21° est de 0,843.

Dérivés de l'essence de térébenthine. 1° Par hydratation. *Hydrate d'essence de térébenthine ou terpine.* — Sous l'influence d'une très-basse température, il se dépose dans l'essence de térébenthine aqueuse des cristaux qui ont l'aspect du camphre et qui sont un hydrate de cette essence. En Amérique, dans le tronc d'un pin incendié et tout près de la moelle, MM. Johnson et Blake ont trouvé des aiguilles de terpine dont la formule n'était pas identique avec celle de l'hydrate ordinaire, qui jouissaient de l'hémiédrie et possédaient des propriétés pyro-électriques opposées à celle du corps artificiel.

On doit à M. Wiggers un procédé commode pour obtenir cet hydrate artificiellement; il consiste à faire réagir de l'alcool nitrique sur l'essence. Voici les proportions données par M. Deville pour effectuer le mélange, proportions très-avantageuses. On

prend 4 litres d'essence du commerce, 3 litres d'alcool à 95° et 1 litre d'acide nitrique ordinaire. Au bout d'un mois ou de six semaines, on peut déjà retirer 250 grammes d'hydrate, surtout pendant l'été. Dans un temps plus long, il s'en déposerait près d'un kilogramme. M. List a observé que l'action directe des rayons solaires favorise beaucoup cette réaction. L'acide acétique alcoolique aboutit au même résultat, mais les cristaux sont d'une autre forme que les premiers. L'alcool et l'acide acétique mélangés ne donnent jamais lieu à un produit semblable, sans la présence de l'essence de térébenthine.

La terpine se présente sous forme de cristaux ayant l'aspect de prismes droits à base rectangulaire, d'une limpidité parfaite, souvent assez volumineux. Ces cristaux appartiennent au système rhombique. Ils exigent, pour s'y dissoudre, 200 parties d'eau froide et 22 parties d'eau bouillante; 100 parties d'alcool à 85° en dissolvent 14,49 parties à + 10°. L'éther, l'essence de térébenthine, les huiles grasses et volatiles les dissolvent bien à chaud. La solution n'exerce point d'action sur la lumière polarisée. La formule de la terpine est $C^{20}H^{16}2HO+2aq$. La terpine, chauffée à 103°, perd de son eau; si on continue à chauffer, toute l'eau s'évapore. Si on laisse refroidir ce corps après qu'il a été fondu, il ne reprend pas la forme cristalline immédiatement; il reste assez longtemps visqueux et filant. Si on chauffe rapidement les cristaux de terpine, ils se boursouflent et perdent 2 atomes d'eau; mais si on les laisse exposés à l'air et refroidir, ou si on les fait recristalliser dans l'alcool, ils reprennent ces deux atomes d'eau. Exposés dans le vide très-sec, ils se comportent comme avec la chaleur rapide.

La terpine desséchée fond à 150° et bout à 250°, se sublime en partie avant de bouillir, mais se volatilise sans décomposition. La densité de sa vapeur est 6,257 (4 vol.).

L'acide sulfurique dissout les cristaux de terpine et se colore en rouge; si on ajoute de l'eau à la dissolution, il se précipite un corps résinoïde.

A froid, l'acide nitrique dissout les cristaux, mais à chaud les décompose.

Les acides acétique et chlorhydrique dissolvent la terpine à froid ou à l'aide d'une légère chaleur. Le gaz chlorhydrique en déplace de l'eau, et il se fait un bichlorhydrate isomère avec le camphre artificiel d'essence de citrons. Avec le gaz bromhydrique, il se fait un bibromhydrate; ces deux composés ont été nommés, par M. Berthelot, dichlorhydrate et dibromhydrate de terpilène.

L'acide phosphorique anhydre la convertit en un mélange de térébène et de colophène. La potasse et la soude n'agissent point en dissolution concentrée, mais si on étend d'eau, la terpine se dissout.

Terpinol. — Si on chauffe dans une cornue une dissolution de cristaux de terpine dans l'acide sulfurique, il distille un corps mêlé d'une certaine quantité d'eau; c'est le terpinol. Les acides chlorhydrique, acétique, oxalique et quelques sels acides donnent lieu à la même réaction. Le terpinol jouit d'une odeur agréable de jacinthes; sa densité = 0,852; il bout à 168°. MM. Wiggers et List ont analysé le terpinol et lui ont assigné la formule $C^{40}H^{34}O^{2}$; c'est celle de la terpine desséchée doublée.

Avec les gaz chlorhydrique et bromhydrique, le terpinol se comporte comme la terpine. Distillé avec un mélange d'acide sulfurique et de bi-chromate de potasse, le terpinol donne de l'acide acétique.

DÉRIVÉS CHLORHYDIQUES, BROMHYDRIQUES ET IODHYDRIQUES DE L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

Qu'elle ait subi ou non une modification isomérique quelconque, l'essence de térébenthine est susceptible de former avec l'acide chlorhydrique trois combinaisons. Un monochlorhydrate $C^{20}H^{16}$, HCl; un bichlorhydrate $C^{20}H^{16}$, 2HCl, un sous-chlorhydrate $2C^{20}H^{16}HCl$. Les acides bromhydrique et iodhydrique donnent lieu à des combinaisons analogues.

Monochlorhydrate. — Si on fait passer un courant de gaz acide chlorhydrique sec dans de l'essence de térébenthine bien rectifiée, on peut obtenir, suivant l'élévation de la température, soit une masse cristalline, soit un liquide fumant tenant en suspension des cristaux. Cristaux et liquide possèdent la même composition chimique. A + 100° il ne se fait que du composé liquide; à 0° la moitié de l'essence employée se transforme en combinaison cristallisée.

Chlorhydrate solide. — C'est la combinaison connue sous le nom de camphre artificiel : elle a été découverte par Kindt en 1804. Si on a soin de refroidir au moyen d'un mélange réfrigérant l'essence dans laquelle on fait passer le gaz acide, on obtient une masse cristalline : on fait égoutter cette masse, et on la soumet à la presse. Les cristaux sont repris par l'alcool bouillant et se déposent par le refroidissement. On peut encore pulvériser les cristaux bruts, les mêler avec de la chaux vive en poudre et les sublimer dans un matras. On obtient alors un pain analogue aux pains de camphre naturel. Quand ils sont cristallisés dans l'alcool, les cristaux affectent une forme visible, et sont quelquefois d'un volume assez considérable. Ils sont incolores et transparents, fondent à + 115° et donnent un liquide qui bout à + 165°, en se volatilisant et émettant des vapeurs chlorhydriques. Le monochlorhydrate solide est soluble dans 3 parties d'alcool, et aussi beaucoup dans l'éther. L'essence de térébenthine, les huiles grasses et volatiles le dissolvent aussi. Ce composé jouit d'un pouvoir rotatoire qui est en rapport direct avec celui de l'essence dont il provient ; ainsi avec une essence douée d'un pouvoir égal à — 36, 5, le composé jouit d'un pouvoir égal à — 23°,9. Le camphre artificiel du commerce est un mélange de plusieurs combinaisons isomères douées chacune d'un pouvoir rotatoire différent. Le camphre artificiel brûle avec une flamme verte sur les bords. L'acide azotique fumant l'attaque à peine, et on profite de cette propriété pour l'i-

soler des autres combinaisons que l'acide détruit complétement. Si on fait cette attaque dans un appareil distillatoire en verre, on voit les parois refroidies de la cornue et du récipient se recouvrir intérieurement d'une foule d'aiguilles de monochlorhydrate solide. A la température de l'ébullition, le camphre artificiel est attaqué et détruit.

L'acide sulfurique n'agit pas à froid, mais à chaud ; le composé se charbonne, et il se dégage de l'acide sulfureux.

La potasse alcoolique bouillante n'agit point à froid sur ce corps. Il se sublime sans altération dans le gaz ammoniac.

Sa solution alcoolique ne précipite ni par l'azotate d'argent, ni par l'azotate acide de mercure. L'action prolongée du chlore le convertit en essence quadrichlorée. Le camphre artificiel réduit en vapeur et passant sur de la chaux vive chauffée au rouge dans un tube de porcelaine, donne du chlorure de calcium, de l'eau et du térébène ou des polymères. Enfin chauffé vers 200° ou 220° avec du savon sec ou du benzoate de soude, le monochlorhydrate solide donne un carbure solide (térécamphène) et abandonne l'acide chlorhydrique. Le carbure fond à 46°, bout à 160°, et, exposé à l'air avec du noir de platine, il donne un corps oxygéné très-voisin du camphre (Berthelot).

Monochlorhydrate liquide. — Il se produit toujours dans la préparation du composé solide, surtout si on élève la température à 100°. Il est liquide, visqueux, d'une densité = 1,017. Il se comporte avec les réactifs comme le précédent. Suivant M. Deville, il serait inactif sur la lumière polarisée, et d'après M. Berthelot, au contraire, le composé solide obtenu avec l'essence lævogyre, est doué d'un pouvoir rotatoire supérieur à celui du composé solide.

Bichlorhydrate. — Il existe un composé solide et un composé liquide. Ce composé n'est pas un produit spécial à l'essence de térébenthine, il se produit toujours quand on fait passer du gaz

chlorhydrique dans les essences de citrons, de gommart et de carvi.

Bichlorhydrate solide. — Quand on laisse une mince couche d'essence sur une couche d'acide chlorhydrique liquide très-concentré, pendant plusieurs mois, il se sublime sur les parois du vase où se trouvent ces deux corps, des cristaux qui sont du bichlorhydrate solide. Quand on fait passer du gaz chlorhydique dans une dissolution alcoolique ou éthérée d'essence, et qu'on abandonne le mélange après y avoir ajouté de l'eau, il se fait encore du bichlorhydrate solide. Enfin il s'en produit aussi dans la saturation de la terpine par l'acide chlorhydrique (Deville). Ce composé est solide, incolore, cristallisé en tables rhomboïdales, d'une odeur de thym, il fond de 41° à 44°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool froid, sa solution est inactive. Bouilli avec de l'eau, de l'alcool, ou de la potasse, il se convertit en terpinol. Soumis à la distillation il laisse dégager de l'acide chlorhydrique et se transforme en un carbure (citrène) qui ne donne point de camphre solide par le gaz chlorhydrique, et qui, soumis à l'action de l'alcool nitrique, ne donne point de terpine. Bouilli longtemps avec de la potasse alcoolique il se décompose complétement. Traité par le potassium dans un appareil refroidi, le bichlorhydrate liquide donne une huile d'odeur de zestes de citrons ; mais, si la température s'élève, il se formerait du citrène, d'après M. Deville. En faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique ou acétique d'essence de térébenthine, M. Berthelot a obtenu une combinaison définie de mono, et de bichlorhydrate. Il a de plus trouvé que le monochlorhydrate se combine au bichlorhydrate en le liquéfiant.

Sous-chlorhydrate. — Ce composé s'obtient en faisant passer du gaz chlorhydrique dans du térébène. C'est une huile très-fluide, d'une densité de 0,902 à + 20°, et d'une odeur camphrée.

Monobromhydrate solide. — Si on remplace dans la préparation du camphre artificiel solide l'acide chlorhydrique par l'acide bromhydrique, on obtient un monobromhydrate analogue dans ses propriétés chimiques et physiques avec le monochlorhydrate. Si on laisse exposée à l'air la dissolution alcoolique de ce composé, elle se colore en rouge.

Monobromhydrate liquide. — Les cristaux du composé précédent nagent dans un liquide isomère dénué de pouvoir rotatoire, d'une densité de 1,279 à + 21°. Il est très-difficile d'en séparer les cristaux. Ce composé se conserve sans altération à l'air.

Sous-bromhydrate. — Il s'obtient par l'action du gaz bromhydrique sur le térébène. C'est un liquide incolore, d'une densité de 1,021 à + 24° (Déville).

Mono-iodhydrate ($C^{20}H^{16}HI$).—Il n'y a qu'une combinaison d'acide iodhydrique avec l'essence de térébenthine ; c'est un liquide, incolore d'une densité = à 1,5097 à 15°, deviant vers la gauche le plan de polarisation. Ce composé ne cristallise pas à 0°. On l'obtient comme les composés précédents en employant l'acide iodhydrique. Le mono-iodhydrate exposé à l'air, se décompose très-vite, se colore en rouge et dépose de l'iode. La potasse lui enlève peu à peu l'acide, mais la décomposition n'est jamais complète, même après plusieurs distillations.

Sous-iodhydrate. — Ce corps s'obtient en faisant passer un courant de gaz iodhydrique dans du térébène. C'est un liquide dense, inactif, se colorant rapidement à l'air.

Dérivés chlorés et bromés de l'essence de térébenthine. — Il existe deux dérivés chlorés de l'essence de térébenthine, un bi et un quadrichloré.

Derivé bichloré.—Il a pour formule $C^{20}H^{14}Cl^2$, il se produit quand

on distille avec de la potasse le dérivé quadrichloré : sa densité est de 1,137 à + 20°; il est liquide. Distillé seul, il donne du monochlorhydrate d'essence de térébenthine, du gaz chlorhydrique et du charbon.

Dérivé quadrichloré. — Ce corps répond à la formule $C^{20}H^{12}Cl^4$. Il présente trois modifications, α, β, γ.

α. Si on fait passer du chlore dans de l'essence, la température monte très-haut, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il se fait au bout d'un certain temps un corps liquide, visqueux qui est un dérivé chloré. Ce composé possède une odeur camphrée assez agréable, une saveur sucrée d'abord, puis amère, il est incolore. Sa densité = 1,36. Bien que provenant d'une essence lævogyre il est doué d'un pouvoir rotatoire dextrogyre. Distillé à sec dans une cornue, il donne beaucoup de monochlorhydrate de térébenthine solide, de l'acide chlorhydrique, de l'essence bichlorée, et un résidu charbonneux.

β. Si on remplace l'essence de térébenthine par son isomère le térébène, et qu'on y fasse passer du chlore, on obtient un liquide visqueux, incolore, d'une densité de 1,36 à + 15° et inactif sur la lumière polarisée. Distillé dans une cornue ce composé (chlorotérébène) noircit légèrement, laisse dégager de l'acide chlorhydrique, et donne comme produit de condensation un liquide incolore, rose ou bleu, suivant la rapidité avec laquelle on effectue l'opération. Ce liquide est un mélange de chlorotérébène inaltéré, de composé bichloré, et de monochlorhydrate liquide.

γ. Enfin si on remplace le térébène par du camphre artificiel solide, on obtient au bout d'un temps très-long, un liquide, qui se concrète ensuite en masse cristalline et qui constitue le chlorocamphène. Ce corps est doué d'une odeur de pomme reinette, il ressemble au camphre artificiel. Le point de fusion des cristaux de ce corps est situé entre + 11° et + 115°, ils ne se volatilisent point, leur densité = 1,5 à + 8°, ils sont inactifs. Chauffés gra-

duellement, ils donnent le dérivé bichloré, du camphre artificiel et de l'acide chlorhydrique.

Dérivé quadribromé. — Si on remplace le chlore par le brome dans la réaction (α), on obtient un liquide visqueux d'une densité de 1,97 à + 20°, dextrogyre, qui est un dérivé quadribromé. Ce corps distillé donne du brome et du charbon.

Dérivés par oxydation de l'essence de térébenthine.— Oxyde de térébenthine. — Si on renverse sur l'eau un ballon rempli de gaz oxygène aux quatre cinquièmes, et qu'on y introduise de l'essence de térébenthine, en s'arrangeant de telle manière que l'essence forme au-dessus de l'eau une couche d'un demi-centimètre à peu près ; si on laisse le ballon ainsi préparé, exposé à la lumière directe ; on voit se former au bout d'un certain temps sur les parois du ballon non mouillées par l'eau une foule de petites aiguilles fines et déliées qui ne sont autre chose que de l'oxyde d'essence de térébenthine. Au fur et à mesure que l'oxygène est absorbé, l'eau monte dans le ballon et le remplirait en entier, n'était la précaution qu'on prend d'y laisser entrer de l'air. Pour enlever les cristaux, on soulève le ballon, et on le lave à l'alcool. En laissant évaporer spontanément la solution, on obtient de nouveaux cristaux qu'on peut purifier par des cristallisations réitérées.

Ce corps est inodore, incolore, soluble dans l'eau, l'alcool, et l'éther; sa solution aqueuse et bouillante le fournit en longs prismes disposés en étoiles.

Bouilli avec de l'acide sulfurique très-étendu, il se décompose en donnant un produit volatil d'odeur piquante rappelant celle du camphre et de l'essence de térébenthine mélangés.

Acide térébenthinique. — Quand on chauffe l'essence de térébenthine avec du protoxyde de plomb (massicot), elle s'oxyde rapidement. Le mélange se colore d'abord beaucoup, puis finit par

devenir incolore, et laisse déposer un précipité jaune. Ce précipité est du térébenthinate de plomb. Pour en isoler l'acide, on recueille le précipité et on l'épuise par l'alcool bouillant jusqu'à ce que celui-ci ne soit plus troublé par l'eau. Enfin le précipité desséché est décomposé dans un tube par l'acide sulfydrique. Le mélange est traité par l'alcool qui dissout l'acide térébenthinique. Cet acide est un corps résinoïde, qui par évaporation spontanée peut se présenter en cristaux blancs déliés. Ces cristaux répondent à la formule $C^{18}H^{14}O^{10}$. Leur solution alcoolique précipite la plupart des solutions alcooliques de sels métalliques, ces précipités se redissolvent dans l'alcool. Dans l'oxydation de l'essence de térébenthine il se produit aussi de l'acide formique.

PRODUITS DE L'ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

Si on prend 500 grammes d'acide azotique étendu de son volume d'eau, qu'on y ajoute 200 grammes d'essence de térébenthine, on obtient : une résine jaune, de l'acide oxalique, du quadroxalate d'ammoniaque, et un résidu brun et visqueux. Avec l'acide azotique concentré, il faut avoir soin d'ajouter l'essence avec beaucoup de précaution et par très-petites quantités à la fois pour éviter les explosions, et on obtient : une résine jaune, de l'acide oxalique, et dans les eaux mères de l'acide térébique (Rabourdin).

Si au lieu d'employer l'acide nitrique du commerce qui contient beaucoup d'acide chlorhydrique, on emploie l'acide pur, on obtient moins d'acide oxalique et beaucoup plus d'acide térébique (Emile Kopp).

La résine jaune, traitée par l'ammoniaque, se divise en deux principes; l'un, soluble dans cet alcali, lui communique une couleur rouge, et s'en précipite en flocons jaunes par l'action des acides; l'autre, insoluble dans cet alcali, ainsi que dans la potasse

et la soude. Ces deux principes renferment dans leur constitution l'acide hypo-azotique (Gérarht).

Si on distillé avec de la potasse la résine azotée, il se produit de l'ammoniaque et de la toluidine. D'après M. Cailliot, en faisant bouillir longtemps dans une grande cornue, capable de contenir quinze à vingt fois le produit de petites quantités d'essence de térébenthine avec un grand excès d'acide azotique étendu, on obtiendrait : une résine jaune, constituée par trois résines azotées qu'on peut distinguer par leur solubilité dans l'eau et l'ammoniaque : une eau mère acide renfermant : de l'acide térébique $C^{14}H^{10}O^{8}$; de l'acide téréphtalique $C^{8}H^{3}O^{4}$, blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, isomère avec l'acide phtalique ; de l'acide térébenzique $C^{14}H^{7}O^{4}$ fusible à 169° ; se sublimant comme l'acide benzoïque ; enfin de l'acide téréchrysique $C^{6}H^{3}O^{4}$, orange, incristallisable et extrêmement soluble dans l'eau.

Ces divers acides résultent aussi de l'action de l'acide azotique sur la colophane, et il est probable que la colophane est le produit intermédiaire de l'action de l'acide azotique sur l'essence de térébenthine.

Propriétés oxydantes de l'essence de térébenthine.

L'essence de térébenthine jouit de propriétés oxydantes remarquables : ces propriétés ont été découvertes par M. Schonbein, dans ses recherches sur l'ozone, puis étudiées par MM. Kulmann et Berthelot. La décoloration de l'indigo est l'une des oxydations les plus frappantes de l'essence de térébenthine, M. Schonbein a découvert cette propriété en même temps que celle d'oxyder divers métaux, et l'acide sulfureux. M. Berthelot a observé de plus que l'essence de térébenthine était susceptible d'oxyder le pyrogallate de potasse, le sucre, et le mercure.

Si on fait bouillir dans un ballon une solution aqueuse et étendue de sulfate d'indigo avec de l'essence anciennement distillée,

et qu'on agite vivement le tout, l'indigo se trouve décoloré. Un équivalent d'essence détermine l'absorption par l'indigo de 4-7 équivalents d'oxygène. Du sulfate d'indigo placé dans des conditions physiques identiques n'éprouve aucun changement.

De l'essence de térébenthine agitée avec du pyrogallate de potasse, à l'abri de l'air, oxyde rapidement ce sel, et porte l'oxydation à son maximum dans un temps très-court.

Agitée vivement avec du mercure, l'essence l'émulsionne et l'éteint d'abord, puis il se produit une poudre noire (protoxyde de mercure). Ce phénomène s'effectue très-vite et permet de juger promptement si l'essence jouit de propriétés oxydantes.

De l'essence abandonnée dans un grand flacon avec de l'eau sucrée et de la chaux éteinte, a transformé le sucre en quantité notable en acide oxalique.

L'acide malique laissé dans les mêmes conditions que le sucre se transforme aussi en acide oxalique.

L'essence n'agit point sur la teinture de tournesol, elle n'est point susceptible de former de l'acide azotique en présence de l'air et de l'eau.

Dans tous les phénomènes précédents, il se produit de l'ozone en quantité notable.

Pour doter l'essence de propriétés oxydantes, il suffit de l'abandonner à elle-même dans un vase à demi rempli; elle les acquiert au bout de peu de temps et les garde toujours. Pour l'en priver, il suffit de la porter à l'ébullition, de l'agiter avec du pyrogallate de potasse, ou de l'indigo.

Enfin pour l'empêcher de les réacquérir, il faut la conserver à l'abri de l'air.

D'après les expériences de M. Berthelot, les propriétés oxydantes de l'essence de térébenthine sont dues : 1° à de l'oxygène simplement dissous et déplaçable par un autre gaz; 2° à de l'oxygène engagé dans une combinaison peu stable, et apte à se porter sur certaines matières suroxydables (indigo, pyrogallate de potasse;

3° enfin, l'essence renferme aussi de l'oxygène combiné, qui constitue des composés résinoïdes incapables d'oxyder l'indigo.

L'essence de térébenthine fait partie de la série aromatique et du groupe térébique, de MM. Gerarht, Wurtz, etc., et du groupe des carbures camphéniques de M. Berthelot, ayant pour formule type $C^{2n}H^{2n-4}$.

D'après des travaux récents de ce dernier chimiste, le carbure $C^{20}H^{16}$ serait un carbure polymère, double d'un carbure moitié moins condensé $C^{10}H^{8}$, qui serait le carbure type d'une série dont il serait le premier échelon, le second serait l'essence ordinaire, le troisième l'essence de cubèbe, le quatrième le térébène de M. Deville. De cette façon le térébène de M. Deville serait un quadri-térébenthène, le carbure $C^{10}H^{8}$ étant un mono-térébenthène, l'essence ordinaire un di-térébenthène, et l'essence de cubèbe un tri-térébenthène.

RÉSINE DE TÉRÉBENTHINE.

Résine de térébenthine. — La résine de térébenthine est un mélange de plusieurs corps de constitution définie, son analyse élémentaire lui assigne la formule $C^{40}H^{30}O^{4} = C^{40}H^{29}O^{3},HO$. Cette résine est le résultat de l'oxydation de l'essence de térébenthine; en effet:

$$2C^{20}H^{16} + 3O^{4} = C^{40}H^{30}O^{4} + 2HO.$$

Cette résine présente une réaction acide.

D'après M. Laurent, il ne faudrait pas confondre la résine acide qui se trouve dans la térébenthine, avec la colophane résidu de la distillation de cette même térébenthine. La première, en effet, est un produit naturel, et la seconde un produit modifié. La résine naturelle serait composée d'après ce savant chimiste d'un seul acide, qui serait l'acide pimarique, corps n'éprouvant par la cha-

leur que des modifications d'une minime importance. La colophane au contraire est composée, d'après Unverdorben, de deux acides isomères, qui sont les acides pinique et sylvique. Dans notre étude, nous commencerons par l'acide pimarique préexistant dans la térébenthine de Bordeaux, et y formant des dépôts cristallins, pour passer ensuite à la description des acides de la colophane, ou acides pinique et sylvique.

Acide pimarique. — Cet acide, comme nous venons de le dire, préexiste dans la térébenthine de Bordeaux, mais se rencontre aussi dans la colophane.

Il se présente sous forme de masses blanches et brillantes, présentant des croûtes cristallines, hérissées de cristaux confus. Vus au microscope, ces cristaux se présentent sous forme de prismes rectangulaires à six pans. Cet acide est soluble dans l'éther, dans 10 parties d'alcool froid, à poids égal dans l'alcool bouillant; insoluble dans l'eau. Chauffé, il fond à + 125°; mais si on le laisse refroidir lentement il reste longtemps pâteux et descend à une température très-basse sans reprendre l'état solide. Ainsi à + 120° il est viqueux; à + 90° très-épais; à + 80° mou; à + 70° on peut le malaxer, enfin à + 68° il devient tout à fait solide.

Pour obtenir l'acide pimarique, on peut l'extraire du galipot ou même de la colophane, et voici comme on s'y prend. On pulvérise le galipot préalablement desséché, et on le traite par déplacement avec un mélange de 6 parties d'alcool à 90°c. et de 1 partie d'éther à 66°. Ce premier traitement a pour objet de priver le galipot de toute son essence. On reprend le résidu du traitement par l'alcool à 90° c. bouillant, on filtre, et on laisse refroidir lentement dans un endroit fermé. Il se dépose au fond du cristallisoir une croûte épaisse qu'il faut avoir soin d'enlever avant qu'elle soit complétement déposée. On décante l'alcool, on lave le dépôt avec de l'alcool froid, et finalement on reprend par l'alcool bouillant. Cette fois l'acide pimarique se dépose à l'état de pureté.

Si on veut préparer l'acide pimarique avec la colophane, il faut la pulvériser, la traiter par l'alcool froid d'abord, puis par l'alcool bouillant, et laisser cristalliser par refroidissement.

M. Laurent, en étudiant les propriétés de cet acide, en fait remarquer une très-singulière : si on prend de l'acide pimarique qui a été fondu, qu'on en triture 1 gramme dans un mortier, qu'on y verse 1 gramme d'alcool à + 17° ou + 18° en remuant continuellement, l'acide pimarique se dissout aussitôt. Si l'on verse immédiatement le soluté dans un verre, on le verra se troubler au bout de quelques secondes par le dépôt de cristaux elliptiques d'acide. Ce dépôt n'a pas lieu par évaporation du dissolvant, car si on met quatre ou cinq fois plus d'alcool, le dépôt s'effectue tout de même, et il faut dix fois leur poids d'alcool froid pour redissoudre les cristaux ainsi formés. On doit conclure de ce fait que l'acide pimarique éprouve par la fusion une modification isomérique, mais qu'il ne tarde pas à rentrer dans son premier état.

Distillé à sec dans le vide l'acide pimarique se transforme en acide sylvique.

L'acide pimarique se combine avec la potasse, la soude, l'ammoniaque, et donne des sels solubles dans l'alcool. Avec les chlorures de baryum, de strontium, de calcium et de magnésium dissous dans l'alcool, l'acide pimarique ne forme un précipité que par addition d'ammoniaque ; avec des solutions alcooliques bouillantes, d'acétates de cuivre, de plomb ou d'argent, et une solution alcoolique bouillante d'acide pimarique, on n'obtient pas de précipité d'abord, mais il s'en forme un insoluble par le refroidissement des liqueurs.

Acide pinique. — La colophane du *Pinus maritima* renferme de l'acide pinique, de l'acide sylvique, un peu d'acide pimarique, et une résine amorphe : c'est donc à ce corps que l'on s'adresse pour préparer l'acide pinique. A cet effet, on pulvérise la colophane et on la traite, par déplacement, par l'alcool froid à 72° qui dissout

de préférence l'acide pinique. On précipite la dissolution alcoolique ainsi obtenue par une dissolution alcoolique d'acétate de cuivre, et on filtre. On dessèche le sel de cuivre et on le suspend dans de nouvel alcool à 72°; on fait passer dans le mélange un courant d'hydrogène sulfuré, et on décante. L'évaporation de la solution alcoolique fournit l'acide pinique pur.

L'acide pinique est amorphe, jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles. Il ressemble beaucoup à la colophane dont il est la partie essentielle, il fond par la chaleur et se décompose à une température élevée.

A chaud, l'acide pinique décompose les carbonates, ainsi que les stéarates, oléates et margarates de potasse ou de soude.

Acide sylvique. — L'acide sylvique peut s'obtenir par l'action de la chaleur sur l'acide pimarique. En effet, l'acide pimarique distillé dans le vide donne de l'acide sylvique.

Dans cette circonstance, l'acide sylvique n'est qu'une modification isomérique de l'acide pimarique, car il ne diffère de ce dernier que par ses propriétés physiques et sa forme cristalline. Pour obtenir cristallisé l'acide pimarique, il faut le reprendre par l'alcool, et laisser la solution s'évaporer spontanément. D'après M. Laurent, si au lieu d'opérer la distillation dans le vide, on la fait sous la pression ordinaire, la production de l'acide sylvique est accompagnée de la formation d'un peu de colophène. On peut encore préparer l'acide sylvique avec la colophane. Pour cela il suffit de la pulvériser, de la laver à l'alcool froid pour enlever l'acide pinique, de faire bouillir le résidu avec de l'alcool, de filtrer et de laisser refroidir la solution. Il se dépose des cristaux souillés par un liquide jaunâtre, on les purifie en les redissolvant dans l'alcool, et les faisant recristalliser.

La forme des cristaux de l'acide sylvique a été étudiée par plusieurs savants. Suivant Trommsdorff, l'acide sylvique, dans une solution moyennement concentrée, cristallise sous forme de grosses tables

rhomboïdales, réunies en faisceaux et ordinairement très-minces. Unverdorben l'obtient en prismes rhomboïdaux terminés par un sommet à quatre faces. Enfin, M. Laurent les a trouvés non pas sous forme de tables quadrangulaires, mais bien sous forme de tables triangulaires terminées par des sommets tronqués.

L'acide sylvique est incolore, inodore, transparent, fusible à + 125° environ, insoluble dans l'eau, soluble dans 8 à 10 fois son poids d'alcool, très-soluble dans l'éther. Il se dissout aussi dans l'acide acétique concentré, le naphte et l'essence de térébenthine. Quand il a été fondu, il se comporte avec l'alcool comme l'acide pimarique.

La dissolution alcoolique d'acide sylvique n'est point précipitée par l'ammoniaque ; il se combine avec cet alcali et la potasse, en donnant un sel insoluble dans un excès.

Distillation sèche de la résine de térébenthine.

D'après M. Deville, quand on distille de la colophane à feu nu dans une cornue en poussant rapidement le feu, il distille de l'eau, beaucoup de colophène, un peu de térébène, et il reste dans la cornue un résidu charbonneux. Dans les arts, où on opère en grand cette distillation, et où on pousse la chaleur jusqu'au rouge, on obtient, outre des hydrocarbures gazeux, une huile noire connue sous le nom de brai sec. Soumis lui-même à la distillation fractionnée, ce brai sec donne plusieurs hydrogènes carbonés de volatilité différente. Ainsi, de + 130° à + 160°, on recueille un produit connu sous le nom de vive essence; à + 180°, la distillation s'arrête, la température monte très-vite jusqu'à + 280°, où la distillation recommence, ce qu'on obtient alors est appelé huile fixe. Entre la distillation des deux huiles, il se produit de la naphtaline qui se sublime dans l'appareil; du reste, les deux huiles renferment cet hydrocarbure en quantité assez notable pour qu'i cristallise quand on les soumet à l'action du froid. Quand on

pousse la température jusqu'à + 360°, il passe alors une matière noire et épaisse qui se fige dans les récipients et qu'on nomme matière grasse. Ce qui reste ensuite dans la cornue est un charbon noir et brillant.

La vive essence, l'huile fixe et la matière grasse ont été analysées par divers chimistes.

La vive essence contient un hydrocarbure $C^{14}H^{8}$ bouillant à + 108°, nommé retinnaphte par MM. Pelletier et Welter, et qui n'est autre chose que du toluène ; et du rétinnyle, $C^{10}H^{12}$ bouillant à + 150° et isomère du cymène.

L'huile fixe contient du rétinole inodore, insipide, huileux, densité 0,9, tachant le papier, bouillant à + 238°, densité de de vapeur égale à 7,4, et d'une formule pas encore bien établie. Ce rétinole dissout à chaud le soufre et l'iode, il absorbe plusieurs gaz, entre autres le gaz acide sulfureux, dont il prend plusieurs fois son volume. Le chlore le transforme à chaud en une masse épaisse, avec dégagement d'acide chlorhydrique. L'acide azotique l'attaque rapidement et donne un produit acide. Ce rétinole est inattaquable par la potasse ou la soude.

La matière grasse est du rétinole tenant en dissolution de la naphtaline et de la métanaphtaline.

Dérivés par oxydation de la résine de térébenthine.

Quand on fait bouillir pendant longtemps de la colophane avec de l'acide azotique en grande quantité, il monte à la surface du liquide des croûtes solides jaunes, résineuses, très-friables, qui ne sont autre chose qu'un produit oxydé des acides résineux, acide luimême, et qui est connu sons le nom d'acide azomarique. On purifie cet acide en le faisant bouillir avec beaucoup d'eau, pour le priver d'acide azotique, le recueillant et le desséchant à + 100°.

Cet acide est jaune, amorphe, insoluble dans l'eau, mais trèssoluble dans l'alcool et l'éther, en solution alcoolique ; il rougit le

tournesol bleu. Il contient de l'acide hypo-azotique et paraît répondre pour sa constitution à la formule $C^{40}H^{22}(AzO^4)^2O^8$.

Chauffé sur une lame de platine, l'acide azomarique entre en fusion d'abord, se décompose ensuite et laisse enfin un volumineux résidu de charbon.

Cet acide se combine avec la potasse, la soude et l'ammoniaque pour former des sels solubles. Le sel de baryte est insoluble, celui de plomb est jaune et s'obtient par double décomposition d'une solution alcoolique d'azomarate alcalin par une solution alcoolique d'acétate de plomb. Chauffé avec lenteur, ce sel se décompose avec une légère explosion ; il existe un sel d'argent jaunâtre et insoluble.

Acide térébique. — Si on abandonne au repos les eaux mères de l'acide azomarique, on y voit se former de petits cristaux qu'on peut isoler par décantation, égouttage, et reprise par du papier-joseph. Ces cristaux qui, d'après M. Bromeis, sont des prismes à 4 pans à faces terminales obliques, sont de l'acide térébique ou de l'acide térébilique (Rabourdin).

Chauffé, cet acide fume, fond et se décompose en se boursouflant sans sublimation. Il est insoluble dans l'eau, d'une saveur fraîche et acide, soluble dans l'alcool et l'éther, qui l'abandonnent en cristaux hétéromorphes (prismes droits à base rectangle, ou octaèdres cunéiformes). D'après les analyses de MM. Bromeis et Rabourdin, il aurait pour formule $C^{14}H^{10}O^8$.

Même à l'ébullition, l'acide azotique n'a point d'action sur l'acide térébique.

Il se combine aux alcalis pour former des sels solubles et difficilement cristallisables.

On connaît un sel de plomb neutre $C^{14}H^9PbO^8$, qui s'obtient par saturation avec du massicot. Il est blanc, soluble dans l'eau ; il peut former un sous-sel (Rabourdin).

Le sel d'argent s'obtient par double décomposition du térébate d'ammoniaque par le nitrate d'argent. Il se présente sous forme

de belles houppes blanches, soyeuses, beaucoup plus solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide (Bromeis). Il a pour formule $C^{14}H^{9}AgO^{8}$.

Si on chauffe l'acide térébique dans une cornue, il fond vers + 200°, puis entre en ébullition. Il distille un liquide acide, incolore, qui est l'acide pyrotérébique.

La cornue ne retient pas de résidu.

Cet acide pyrotérébique est liquide, huileux, incolore, d'une saveur âcre et mordicante, d'une odeur de beurre rance; sa densité = 1,01, il réfracte beaucoup la lumière. Il est insensible à un froid de — 20°, il bout à + 200°. Il se dissout dans 25 parties d'eau froide, est plus soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Il forme des sels alcalins, peu cristallisables, il précipite en blanc les sels de plomb et d'argent.

M. Gerarht pense que l'acide térébique est un homologue de l'acide angélique, et doit, comme lui, se dédoubler sous l'influence de la potasse hydratée, en acides butyrique et acétique.

Résinates. — Les sels neutres, formés par la combinaison des acides de la colophane avec les bases métalliques, portent le nom de résinates. Ce sont des sels neutres dont la formule générale est $C^{40}H^{29}MO^{4}$, les acides résineux étant monobasiques.

Ces résinates s'obtiennent, soit en dissolvant les résines dans les alcalis, formant des sels alcalins qui sont ensuite décomposés par des acétates métalliques en solution dans l'alcool; soit en précipitant un résinate alcalin par une autre solution métallique. Pour purifier le résinate et le priver d'un excès d'acide résineux, il faut le reprendre par l'éther, et précipiter la solution éthérée par l'alcool à 80° centigrades qui s'empare de l'excès d'acide résineux.

Les résinates sont tous amorphes, sauf les sylvates de potasse et de soude. Le pinate de chaux se présente aussi en grains cristallins.

Les résinates sont en général solubles dans l'éther.

Les résinates de potasse, soude, baryte, strontiane, magnésie, chaux, alumine, zinc, sont incolores ou légèrement jaunâtres. Ceux de nickel et de cuivre sont verts, celui de cobalt est bleu. Celui de fer protoxydé partage les propriétés ordinaires des sels ferreux, celui de fer sesquioxydé est amorphe et rouge. Ceux de manganèse et d'étain sont incolores.

Ceux de plomb et d'argent ont été analysés et correspondent aux formules $C^{40}H^{29}PbO^4$, $C^{40}H^{29}AgO^4$.

Il existe deux sels de mercure : un mercureux blanc, un mercurique rouge.

Enfin, le sel d'or est jaune, et noircit par la chaleur et la lumière.

GOUDRON.

Nous avons vu comment on obtenait le goudron, dans la seconde partie de ce travail, étudions ici son histoire chimique.

Le goudron est un mélange des produits de la décomposition du pin et de la térébenthine par la chaleur. Il se compose par conséquent de divers corps, acides, neutres ou basiques, résultant de la décomposition du bois, de résine plus ou moins altérée, d'une certaine quantité de charbon. Suivant que ce sont les premiers ou les derniers produits qui y prédominent, sa consistance varie ; il est semi-fluide, quand les hydro-carbures y abondent ; il est beaucoup plus solide quand ce sont les acides résineux. Du reste, on doit comprendre que, vu son mode d'obtention, la composition du goudron doive être d'une variabilité extrême.

Si on soumet le goudron à la distillation, il passe d'abord une eau acide, qui contient de l'acide acétique, ou acide pyroligneux, et du méthyle ou esprit de bois ; cette eau acide est elle-même surnagée d'une huile jaune d'une composition très-complexe. Cette première distillation s'effectue entre + 70° et + 250°.

Si on sépare ces premiers produits, et qu'on continue la distilla-

tion, il passe une seconde huile jaune plus dense que l'eau : cette seconde distillation s'effectue entre + 150° et + 350°.

Enfin, il reste dans la cornue une résine noircie par du charbon.

Voyons la composition de ces deux huiles de goudron.

L'huile légère soumise à la distillation fractionnée, donne un premier mélange qui passe entre + 70 et + 100°.

Ce mélange contient de l'acétate de méthyle, de l'acétone, de la benzine, et deux isomères de l'acétone, le Xystite et le *mésite* de M. Voelckel.

Un second mélange passe entre + 100° et + 150°, il contient de l'éther méthylique, et des hydro-carbures : la benzine, le toluène, le xymène.

Un troisième mélange passe entre + 150° et + 200°, il renferme des hydro-carbures peu volatils, parmi lesquels se fait remarquer le cymène, et des huiles oxygénées, parmi lesquelles le capnomore de M. Voelckel.

L'huile plus dense que l'eau est un mélange non moins complexe que le précédent. Si on fait agir la potasse ou un alcali caustique sur ce mélange, on le sépare en deux parties ; une insoluble dans l'alcali, et incapable de s'y combiner; une soluble et s'y combinant.

La première partie est un mélange d'hydrocarbures semblable au précédent, la seconde renferme surtout de la créosote, du capnomore, et une autre huile (pyroxanthogène) que l'alcali convertit en pyroxanthine. Enfin, la partie solide renferme un hydrocarbure très-peu volatil et solide, la paraffine, une résine qui se combine aux alcalis, et du charbon.

Le goudron renferme aussi de l'ammoniaque provenant de la décomposition plus avancée des substances organiques ; en partie libre, en partie combiné avec l'acide acétique.

Laissant de côté les corps qui appartiennent à la chimie générale, nous nous contenterons de parler de ceux qui proviennent

plus spécialement de la distillation du goudron, et qui sont : la créosote, la paraffine, le capnomore et la pyroxanthine.

Nous citerons aussi pour mémoire trois corps étudiés par M. Reichenbach, le picamare, le cédrirète et le pittacale.

Créosote. — La créosote a été découverte en 1830, par M. Reichenbach : purifiée, elle est incolore, d'une odeur forte et pénétrante, d'une consistance huileuse analogue à celle de l'huile d'amandes douces, d'une saveur caustique et brûlante. C'est un poison violent. Sa densité est un peu plus forte que celle de l'eau ; elle bout à + 203°, et résiste à un froid de — 27°. Elle laisse sur le papier une tache analogue à celle produite par une huile essentielle ; elle brûle avec une flamme rutilante et fuligineuse.

La créosote, à peine soluble dans l'eau, se dissout en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, l'acide acétique surtout. Elle dissout les résines et non le caoutchouc ; elle jouit de la propriété de coaguler l'albumine. Sa composition donnée par M. Deville $= C^{28}H^{16}O^{4}$.

Pour obtenir la créosote, on distille l'huile préalablement saturée par la potasse, les huiles légères passent, et le composé potassique reste dans la cornue. On reprend ce composé par l'acide sulfurique, et on distille en recueillant le liquide qui bout vers + 203°.

La créosote n'est point une substance simple ; elle est formée surtout d'acide phénique ou phénol, et d'alcool crésylique ; c'est d'elle que M. Reichenbach a extrait le cédrirète, corps cristallisable.

C'est au phénol qui la constitue en grande partie, que la créosote doit son action antiputride et conservatrice des viandes, qui lui a valu son nom (κρέας, chair, ζοω, je conserve). La créosote est employée seule ou mêlée à des élixirs pour calmer les douleurs qui accompagnent la carie dentaire.

Paraffine. — La paraffine a été decouverte en même temps que la créosote, et par le même chimiste, M. Reichenbach. C'est un corps solide, blanc, inodore quand il est pur, insipide, doux et gras au toucher ; il cristallise en lames micacées ; soumis à l'action de la chaleur, il fond à des températures variant entre + 44° et + 65° suivant son origine ; il peut être distillé sans décomposition.

Au contact d'une flamme, la paraffine prend feu, et brûle avec une flamme très-éclairante, blanche, pure et brillante. Elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool bouillant, dont elle se sépare par le refroidissement en lames micacées. Sa composition répond à la formule $C^{54}H^{54}$: c'est un isomère de l'hydrogène bicarboné. La paraffine résiste à l'action de tous les corps chimiques, sauf le chlore, et son peu d'affinité dans ces circonstances lui a valu son nom (*parum, affinis*).

La paraffine n'est point un produit spécial au goudron des conifères, elle existe encore dans les produits de la décomposition d'une foule de substances; le goudron de houille, les huiles brutes des schistes, les huiles de pétrole en renferment, la cire de Chine, la cire fossile de Moldavie, la cire ordinaire, en donnent par la distillation.

Si on soumet les huiles lourdes de diverses provenances, et qui contiennent de la paraffine à un froid de — 5°, on voit se précipiter des lames jaunâtres, qui sont des cristaux de paraffine souillés par une certaine quantité de goudron. Pour purifier les cristaux on décante l'huile, on les égoutte, et on les exprime fortement. On n'obtient qu'une pureté approximative. Pour arriver à un degré presque parfait, on reprend les cristaux exprimés par l'huile de pommes de terre (alcool amylique) ; on ajoute à la solution de l'acide sulfurique; il se fait un produit nouveau, l'acide sulfo-amylique qui laisse précipiter la paraffine, en retenant toutes les matières étrangères. La paraffine moins dense vient nager à la partie supérieure du mélange. On la recueille, on l'introduit

dans un appareil distillatoire, où passe un jet de vapeurs destiné à enlever les traces d'alcool amylique que pourrait retenir le carbure, et la paraffine qui distille est à peu près pure ; elle a encore une légère odeur goudronneuse et une teinte ambrée : on la redissout dans l'alcool, et on filtre sur du noir animal, alors la paraffine cristallise à l'état de pureté. Pour que cette opération réussisse bien, il faut que la température du mélange ne s'élève pas au-dessus de + 100°, car vers + 110°, l'acide sulfurique transforme l'alcool amylique en amylène, il ne se fait pas d'acide sulfoamylique, et tout se prend en masse.

L'acide sulfo-amylique, tenant en dissolution les goudrons, peut encore servir à fournir de l'alcool amylique ; en effet, on le sature par de la soude, il se fait du sulfate de soude ; l'alcool amylique est régénéré, et pour le priver des goudrons qu'il renferme, il suffit de le redistiller. Ce procédé, pour obtenir la paraffine pure, est de M. Rohart ; il a été appliqué par lui à l'industrie des bougies. La paraffine, en effet, donne des bougies aussi belles et aussi éclairantes que celles qu'on obtient par l'oxydation du suif, et de plus, elles sont moins coûteuses.

Capnomore — (de κάπνος, fumée, et μοιρα, partie) a été découvert par M. Voelckel. Quand on distille la partie combinable à la potasse des huiles lourdes de goudron, le premier produit qui passe mêlé à des vapeurs aqueuses, est du capnomore.

Le capnomore isolé et purifié est une huile incolore, d'une odeur forte, d'une densité de 0,995 à + 15° ; il bout entre + 180° et + 208° ; il est insoluble dans l'eau et la potasse, mais il s'y dissout à la faveur de la créosote. Son analyse, faite par M. Voelckel, paraît lui assigner la formule $C^{40}H^{22}O^{4}$.

Traité à froid par l'acide sulfurique concentré, le capnomore se dissout, prend une couleur rouge purpurine, s'acidifie, et peut être saturé par la potasse en donnant un sel cristallisable d'un acide copulé.

Traité par l'acide azotique, le capnomore se transforme en acide oxalique, en acide picrique, et en une autre substance cristalline (Reichenbach).

Pyroxanthine (de πῦρ, feu, et ξανθὸς, jaune).—Ce corps existe dans les huiles pesantes de goudron, mais se trouve aussi dans l'esprit de bois où M. Scanlan l'a signalé le premier. Son étude spéciale a été faite par M. Gregory.

La pyroxanthine est un corps solide, jaune, cristallisé en longues aiguilles prismatiques, inodore, soluble à chaud dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique, insoluble dans l'eau, presque insoluble dans la potasse et l'ammoniaque. Elle fond à + 144°; chauffée dans un tube, elle ne se volatilise pas sans décomposition; chauffée à l'air libre, elle se volatilise déjà à + 134°. Analysée par M. Gregory, elle semble répondre à la formule $C^{20}H^{8}O^{4}$.

Pour obtenir la pyroxanthine, on rectifie l'esprit de bois brut de manière à avoir 15 p. 100 de produit. On sature le produit distillé par de l'hydrate de chaux, et on le rectifie de nouveau. Le résidu coloré qu'on obtient renferme l'excès de chaux, de l'acétate de chaux, une résine brunâtre, et la pyroxanthine. On traite le résidu par l'acide chlorhydrique aqueux qui dissout la chaux. On filtre, la résine et la pyroxanthine restent sur le filtre. Ce mélange est finalement repris par l'alcool bouillant dont les premières portions dissolvent la résine, et dont les dernières renferment la pyroxanthine. On la fait cristalliser à plusieurs reprises.

Traitée par l'acide sulfurique, la pyroxanthine se dissout et se colore en rouge; l'acide chlorhydrique agit de même. L'acide azotique attaque violemment, et transforme la pyroxanthine en acide oxalique et en une combinaison azotée. Si on fait passer un courant de chlore dans une dissolution de pyroxanthine, on obtient un produit brun, résinoïde, et il se dégage de l'acide chlorhydrique.

4° Histoire pharmaceutique.

Dans cette quatrième et dernière partie de notre travail nous nous occuperons plus particulièrement des médicaments fournis à l'art pharmaceutique par les produits du pin maritime et de leur application à cette partie de la médecine qui a pour but la guérison des maladies, c'est-à-dire à la thérapeutique.

La térébenthine de Bordeaux est employée en pharmacie, mais son emploi est limité aux préparations qu'on pourrait appeler *grossières;* dans tous les médicaments dont l'action a pour base celle de la térébenthine seule, le Codex prescrit l'emploi de la térébenthine du mélèze : celle-ci, en effet, jouit d'une odeur plus agréable, d'un goût moins âcre, est moins altérée dans ses parties essentielles et représente plus approximativement le produit naturel. Ainsi donc, dans la préparation de tous les médicaments destinés à l'usage interne et parmi quelques-uns destinés à l'usage externe, il est interdit de se servir de cette térébenthine; si on le fait néanmoins et à tort dans quelques officines, c'est uniquement par la raison que cette térébenthine est d'un prix inférieur à l'autre.

Il est inutile et il n'entre pas dans notre cadre de parler des médicaments où entre la térébenthine du mélèze, et comme, d'un autre côté, il serait trop long de donner la préparation de tous ceux où se trouve la térébenthine du pin maritime, nous nous contenterons d'énumérer les préparations où se rencontre ce corps quelquefois seul, souvent associé aux résines qui en dérivent, la colophane, la résine jaune et la poix noire. Ces médicaments sont en général des onguents, des onguents-emplâtres et des sparadraps. Les principaux onguents sont ceux d'althæa, basilicum et de styrax; les emplâtres sont ceux de Céroène, de gomme ammoniaque, de ciguë, brun (onguent de la mère Thècle), diachylon gommé, de Canet; de Vigo, de Vigo cum mer-

curio ; enfin les sparadraps sont les sparadraps résolutifs de thapsia, le sparadrap vésicant, diachylon gommé, et tous ceux qui sont préparés avec les emplâtres ci-dessus.

Bien que la térébenthine de Bordeaux soit proscrite des médicaments internes, on s'en sert néanmoins pour la confection des pilules ou bols de térébenthine solidifiés par la magnésie. La térébenthine de mélèze, en effet, comme nous l'avons vu, n'est point solidifiable par cette base. Un pharmacien de Bordeaux, M. Fauré, a donné la formule suivante pour la préparation de ces pilules :

Térébenthine du pin.............	28 gram.
Magnésie calcinée................	1 —

On fait le mélange, et, au bout de douze heures, la solidification est assez complète pour diviser la masse en pilules de 0,25 à 0,30 centigr.

Si l'on retarde cette division, la masse devient trop solide, on est obligé de la ramollir dans l'eau chaude, ce qui nuit à la beauté du produit.

On croit que cette solidification de la térébenthine de Bordeaux est due à la présence en quantité notable dans ce suc résineux de l'acide pimarique et de la résine neutre. La térébenthine du mélèze est privée de cette propriété par l'absence à peu près complète de ces combinaisons.

D'après les expériences cliniques d'une foule de médecins revues et complétées par Trousseau, l'action thérapeutique interne de la térébenthine réside surtout dans son essence; l'action externe est purement mécanique, elle agit comme la plupart des topiques soit pour agglutiner les parties, soit pour empêcher l'action nuisible de l'air sur les plaies. Il est évident que les résines employées à l'extérieur agissent de la même manière.

Enfin le digesté de térébenthine du pin ou du sapin connu sous le nom d'*eau térébenthinée* jouit de propriétés hémostatiques

incontestables. C'est aussi la térébenthine, ou les bourgeons de sapin concassés, ou enfin la créosote, mis en digestion dans l'eau et distillés ensuite, qui constituent les eaux de Léchelle, de Brochieri, de Binelli, etc., qui jouissent, soit en France, soit en Italie, d'une grande réputation.

Essence de térébenthine. L'essence de térébenthine est employée à l'extérieur moins que la térébenthine, mais beaucoup plus à l'intérieur. Comme l'essence du pin maritime est à peu près la seule qui se trouve dans le commerce, c'est aussi la seule qui soit employée en médecine. Les médicaments dans lesquels elle se trouve sont si nombreux qu'il nous est impossible de parler de tous; nous nous contenterons de dire un mot de ceux qui sont en quelque sorte magistraux. L'essence de térébenthine étant un médicament précieux, mais d'une absorption difficile à cause des renvois auxquels elle donne lieu et de son goût âcre et nauséeux, on a épuisé sur elle toutes les formes dont l'art pharmaceutique peut disposer pour la rendre d'une ingestion plus facile.

On a fait avec l'alcool un alcoolat térébenthiné, avec l'éther un éthérolé, avec le miel un mellite, avec la gomme adragant un gargarisme, avec le jaune d'œufs un looch, un lavement, enfin, dans ces derniers temps, des capsules gélatineuses. Les meilleurs modes d'administration sont, d'après les expériences faites, les capsules, les pilules, l'émulsion ingérée soit par la bouche, looch, soit par l'anus, lavement. Voici les formules les meilleures des pilules, du looch et du lavement :

Pilules : Essence de térébentine......... } āā p. égales.
Cire blanche................. }

Faites fondre à une douce chaleur, laissez refroidir et ajoutez :
Sucre blanc pulvérisé.......... q. s.

Divisez en pilules qui contiendront 0,20 d'essence (Dannecy).

Looch : Essence de térébenthine........ 12 gram.
Jaune d'œufs................ n° 2.

Sirop de menthe.	84 gram.	
— de fleurs d'oranger	32 —	
— d'éther	32 —	
Teinture de cannelle.	2 —	(Récamier).

Ce looch se donne à la dose de 3 cuillerées par jour.

Lavement : Essence de térébenthine.	32 gram.	
Eau	500 —	
Jaune d'œuf	n° 1	(Récamier).

Les capsules gélatineuses, très-employées aujourd'hui, renferment environ 0,30 d'essence de térébenthine ; on en donne jusqu'à 6 par jour.

D'après Trousseau, l'essence de térébenthine, ingérée à la dose de 4 grammes, donne lieu à une surexcitation générale, à de la céphalalgie, à de la fièvre ; ces accidents disparaissent après l'émission d'abondantes urines claires, très-aromatiques, d'une odeur de violette caractéristique très-forte. A la dose de 60 gr., les accidents généraux n'ont pas lieu, mais après de la dyspnée et de violentes coliques, l'estomac se soulève et rejette toute l'essence, il reste un sentiment de cuisson et d'ardeur dans la bouche et tout le long du tube digestif.

En thérapeutique, l'essence de térébenthine est un médicament précieux ; elle a une action modificatrice heureuse sur les reins et les organes génito-urinaires ; elle paraît agir après avoir subi dans l'organisme une transformation intime, car elle communique à l'urine une odeur spéciale, et, injectée par le canal de l'urèthre, elle n'agit plus de la même façon.

C'est surtout contre le catarrhe chronique de la vessie, la cystite du col qu'on l'emploie, quand la période inflammatoire est disparue et que l'urine est devenue filante par la présence de muco-pus blanchâtre. On l'emploie encore pour expulser les calculs biliaires, les hydatides, le tænia, contre la salivation mercurielle, contre les

névralgies. A l'extérieur, elle est d'un grand usage contre les rhumatismes, le lumbago, la sciatique; associée à l'ammoniaque, contre la paralysie, les crampes des cholériques. Elle entre dans la composition de deux médicaments externes qui ont joui d'une grande réputation contre ces diverses maladies et contre les ulcères des reins et de la vessie, ce sont : le baume de Fioravanti et le savon de Starquey.

Enfin, tout récemment, l'essence de térébenthine a été employée avec succès, *intus* et *extra*, par un médecin de Dublin, contre la fièvre typhoïde et le typhus.

Nous ne pouvons terminer l'histoire pharmaceutique de l'essence de térébenthine, sans parler des propriétés qu'on lui attribue comme antidote du phosphore. Tout le monde sait que, dans l'appareil de M. Mitscherlich pour la recherche du phosphore dans les cas d'empoisonnement, les vapeurs d'essence de térébenthine, ainsi que celles de beaucoup d'hydrocarbures, empêchent la phosphorescence. Elles paraissent agir comme empêchant mécaniquement l'action de l'oxygène sur le métalloïde, et qui est précisément celle qui occasionne le phénomène lumineux. Or on sait, d'autre part, d'après les expériences de M. Personne, que du phosphore ingéré en entier, et sous forme de gros bâtons, n'agit point comme toxique; il faut, pour qu'il agisse comme poison, qu'il soit très-divisé et en même temps qu'il s'oxyde. De là à conclure, en se basant sur ces faits, que l'essence de térébenthine empêchant l'oxydation du phosphore, peut aussi empêcher son action toxique, il n'y a qu'un pas.

Du reste, les faits observés, bien que peu nombreux, viennent à l'appui de cette hypothèse. En voici un qui est journalier en Angleterre et qui a été observé par M. Lethetby. Dans la fabrique d'allumettes de Black and Bile, à Strafford, la seule qui existe en Angleterre, on conjure les accidents provenant de l'inhalation des vapeurs de phosphore en tirant parti de la propriété que possède l'essence de térébenthine de s'opposer à la combustion spontanée

de ce métalloïde. A cet effet, les ouvriers attachés au chimicage et au trempage portent, ouvert sur la poitrine, un vase en fer-blanc qui contient de l'essence de térébenthine. Toujours, au dire de M. Lethetby, cette précaution, d'une simplicité extrême, suffit pour réduire, dans une énorme proportion, les cas de nécrose et autres affections graves propres aux ouvriers des fabriques d'allumettes; si bien qu'il s'agirait de prescrire l'usage de cette essence dans tous les établissements qui pourront se monter dorénavant en Angleterre.

Un second fait, observé tout récemment dans une petite localité des environs de Dax, est encore plus concluant. Un homme, désireux d'en finir avec la vie, avale une forte quantité de phosphore, la valeur de deux paquets d'allumettes, et, pensant que l'essence de térébenthine en dissolvant le poison lui assurerait la mort, avala concurremment une forte dose d'essence. Non-seulement il n'a pas succombé, mais la surcharge et l'irritation produites par l'essence ont déterminé des vomissements rapides et nombreux, et le malade s'est retrouvé presque aussitôt débarrassé et guéri.

Ces faits ne sont point assez nombreux pour poser définitivement comme certaine cette propriété de l'essence de térébenthine, mais, tout au moins, militent beaucoup dans ce sens.

Goudron. — Un des produits du pin maritime, très-employé dans la thérapeutique, et qui paraît mériter la faveur qu'on lui fait, c'est le goudron.

Le goudron, en effet, jouit, grâce aux produits pyrogénés qu'il renferme, et surtout à la créosote, de propriétés antiseptiques et antiputrides remarquables; il agit sur les voies génito-urinaires comme un modificateur; enfin il paraît avoir une action excitante bienfaisante sur le parenchyme pulmonaire. Il est employé à l'intérieur sous plusieurs formes médicamenteuses, dont les principales sont le macératum, eau de goudron; le sirop fait avec cette

eau, sirop de goudron; les pilules faites avec du goudron solidifié par la magnésie, l'émulsion de goudron (Jeannel)...

A l'extérieur, il est employé beaucoup, ainsi que l'huile de cade, contre diverses formes de maladies cutanées, telles que le psoriasis, l'eczéma, le zona, le strophulus, etc.; et en injections contre la blennhorrée. A l'hôpital Saint-Louis, M. Hardy emploie concurremment l'eau de goudron à l'intérieur pour prévenir la reproduction des furoncles qui accompagnent toutes les maladies cutanées aiguës.

Le produit préconisé à l'extérieur contre les dermatoses, et connu sous le nom de pyrélaine de goudron, est un mélange rectifié des huiles légères de goudron; il a sur le goudron et l'huile de cade l'avantage de ne pas marquer le linge des malades de taches difficiles à faire disparaître.

Voici les formules du Codex des médicaments les plus employés, l'eau et la pommade de goudron.

Eau de goudron :

Goudron purifié..................	100 gram.
Eau distillée ou de pluie..........	3000 —

Laissez en contact pendant vingt-quatre heures dans une cruche en grès, en agitant souvent avec une spatule de bois; rejetez cette première eau et ajoutez-en une nouvelle quantité. Laissez en contact de nouveau pendant huit à dix jours, en ayant soin d'agiter souvent, décantez et filtrez.

Si l'on employait de l'eau commune ou séléniteuse, le produit ne se conserverait pas et contracterait une odeur d'hydrogène sulfuré.

Pommade de goudron :

Goudron purifié..................	10 gram.
Axonge........................	30 —

Mêlez.

L'eau de goudron a été étudiée dernièrement et d'une manière spéciale par M. Lefort. Voici quelles sont les principales conclusions et le résumé de cet important travail :

Les goudrons des Landes ou ceux de Norwége cèdent à l'eau la même quantité de matières solubles. Le goudron semi-liquide est préférable au goudron épais, pour la préparation de l'eau de goudron, car, sous le même volume, celui-là renferme plus de matières solubles que celui-ci, qui contient plus de résine insoluble. Pour ce qui est du mode de préparation, le mode conseillé par les codex de 1836 et de 1866 ne paraît pas, à M. Lefort, réunir toutes les conditions désirables. Et d'abord, M. Guibourt avait déjà pensé qu'un contact de huit jours était insuffisant et avait proposé de le laisser un mois; d'un autre côté, la pharmacopée belge dit qu'un jour de contact suffit, et n'emploie que 30 grammes de goudron pour 1000. Après de nombreuses expériences, M. Lefort s'est arrêté au procédé suivant, qui paraît réunir toutes les conditions désirables de rapidité d'exécution, de dissolution aussi complète que possible des principes, enfin d'une composition assez constante. Dans une bouteille en verre noir, à goulot étroit, de la contenance de 3 litres et demi à 4 litres, on met 100 grammes de goudron de Norwége ou des Landes, semi-liquide, préalablement lavé avec une petite quantité d'eau distillée froide, puis on y verse 3 litres d'eau distillée à 50° ou 60°. On bouche le vase, on agite pour bien mélanger et diviser le goudron.

Au bout de cinq ou six heures d'agitation, de quart d'heure en quart d'heure, l'eau de goudron s'est remise en équilibre avec la température ambiante: on peut alors considérer l'opération comme terminée, décanter, filtrer et conserver dans des flacons bouchés.

L'eau de goudron ainsi préparée posséde l'odeur et la saveur de celle du Codex, elle renferme depuis 1 gramme jusqu'à 3 gr. 50 de matières solubles par litre. Grâce à la préparation dans un vase bouché, l'eau de goudron renferme plus de principes aromatiques volatils que celle du Codex, et la rapidité de l'exécution garantit la

fidèle reproduction dans l'eau des principes du goudron, principes qui s'altèrent rapidement sous la triple influence de l'air, de l'eau, et du temps surtout.

Après avoir essayé de donner une préparation aussi parfaite que possible, M. Lefort a encore recherché les principes définis qui se trouvent en dissolution dans l'eau de goudron. Outre les acides pyroligneux et phénique, l'eau de goudron renferme aussi de l'acide oxyphénique en notable proportion. Cet acide, signalé par Pauli, dans le vinaigre de bois, et par Buchner, dans l'eau de Binelli, donne à l'eau de goudron la propriété de précipiter en vert par les sels de sesqui-oxyde de fer.

Filtrée et distillée l'eau de goudron a donné: 1° un liquide acide, de forte odeur de térébenthine empyreumatique, renfermant les acides phénique et oxyphénique, et réduisant les sels de mercure et d'argent; 2° un résidu qui, desséché avec soin à une basse température, a une réaction acide, possède une coloration brune et renferme beaucoup de créosote. Ce résidu repris par l'eau se subdivise en deux parties, une soluble renfermant de l'acide oxyphénique, une insoluble, mais que l'alcool, l'éther, et les alcalis dissolvent aisément. Cette seconde partie renferme de l'acide phénique et des acides résineux de la colophane. La solution alcoolique des composés alcalins, précipitée par une solution alcoolique d'acétate de plomb, donne un précipité brun jaunâtre, qui, desséché à 110°, donne, après combustion, 27,50 pour 100 d'oxyde de plomb. Ce nombre est très-rapproché de celui que MM. H. Rose et Laurent donnent pour la composition des résinates de plomb.

Enfin, l'iode agit sur l'eau de goudron, s'y dissout en partie, et se combine aux principes qui s'y trouvent. Ainsi, il se dissout d'abord dans la créosote, puis se combine aux acides phénique et oxyphénique, pour former des acides phénique et oxyphénique iodés. Ce qui le prouve, c'est que l'eau de goudron qui se colore d'abord par addition d'iode ne tarde pas à devenir tout à fait in-

colore. Si on fait agir l'iode à chaud, l'eau de goudron en dissout davantage, mais, par le refroidissement, il se fait un précipité volumineux de résine modifiée et combinée à l'iode probablement. Malgré la formation des acides phénique et oxyphénique iodés, il n'y a point dégagement d'hydrogène, comme le prouve l'absence de précipité avec le nitrate d'argent.

Bourgeons de pin. — Enfin les bourgeons et les jeunes rameaux de pin maritime servent encore à préparer 3 médicaments, employés surtout dans les pays producteurs, ce sont : l'eau distillée de pin gemmé, le sirop de séve de pin, et l'hydrolé de bourgeons de pin. Voici les meilleures formules qui ont été données pour la préparation de ces médicaments.

Eau distillée de pin gemmé.

Bourgeons et jeunes rameaux........... q. s.

Mettez les bourgeons et rameaux concassés dans la cucurbite d'un alambic, avec de l'eau ; laissez macérer pendant douze heures et distillez jusqu'à ce que vous ayez recueilli le double du poids des bourgeons employés en eau distillée.

Cette eau est très-employée dans les départements producteurs et voisins, pour arrêter les hémoptysies qui surviennent dans les maladies graves des voies respiratoires. Elle est très-aromatique, d'une odeur forte d'essence de térébenthine, d'un goût un peu âcre, elle se trouble à la longue, surtout si elle reste exposée à l'air, et dépose une certaine quantité de résine. On l'emploie par demi-tasses, coupées avec parties égales de lait.

Hydrolé de bourgeons de pin.

Bourgeons de pin concassés......	10 gram.
Eau bouillante..................	1000 —

Introduisez les bourgeons dans un vase, versez-y l'eau bouil-

lante, couvrez le vase et laissez refroidir. Quand la liqueur est refroidie, passez.

Cette tisane est aromatique, d'un goût amer et un peu âcre, elle paraît renfermer, outre un peu d'essence et de résine, un principe amer spécial.

Sirop de séve de pin.

L'eau distillée de pin gemmé dans laquelle on fait dissoudre au bain-marie couvert, ou mieux à froid, q. s. de sucre blanc, constitue le sirop de séve de pin. On le donne aux malades à la dose de 50 à 60 grammes, par jour, dans un véhicule approprié. Il remplace le sirop de térébenthine du mélèze prescrit par le Codex.

Enfin en terminant, nous ne pouvons passer sous silence l'action bienfaisante exercée sur l'homme sain, et surtout sur l'homme atteint d'une maladie organique des voies respiratoires par les émanations balsamiques des forêts de pins. Il est aujourd'hui parfaitement prouvé par des expériences nombreuses que bien des malades atteints de phthisie commençante ont dû leur guérison à l'habitation au milieu des forêts de pins, jointe à l'administration à l'intérieur des médicaments tirés de cet arbre précieux. Et si des malades atteints de phthisie confirmée n'ont pu y trouver une cure impossible, au moins ont-ils vu la durée de leur existence prolongée par leur séjour au milieu des bois des landes de Gascogne.

Vu : Bon à imprimer,

Le Directeur de l'École de pharmacie,

BUSSY.

Vu : Permis d'imprimer.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

A. MOURIER.